

# ХИМИЯ ЗЕМНОЙ КОРЫ



I

Труды  
геохимической  
конференции,  
посвященной  
столетию  
со дня рождения  
академика  
В.И.Вернадского

ХИМИЯ  
ЗЕМНОЙ  
КОРЫ

I

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
им. В. И. ВЕРНАДСКОГО

---

ХИМИЯ  
ЗЕМНОЙ  
КОРЫ

И. В. ВЕРНАДСКОГО

Том I

МОСКВА 1974

# ХИМИЯ ЗЕМНОЙ КОРЫ

*Труды Геохимической конференции,  
посвященной  
столетию со дня рождения  
академика  
В. И. ВЕРНАДСКОГО*

---

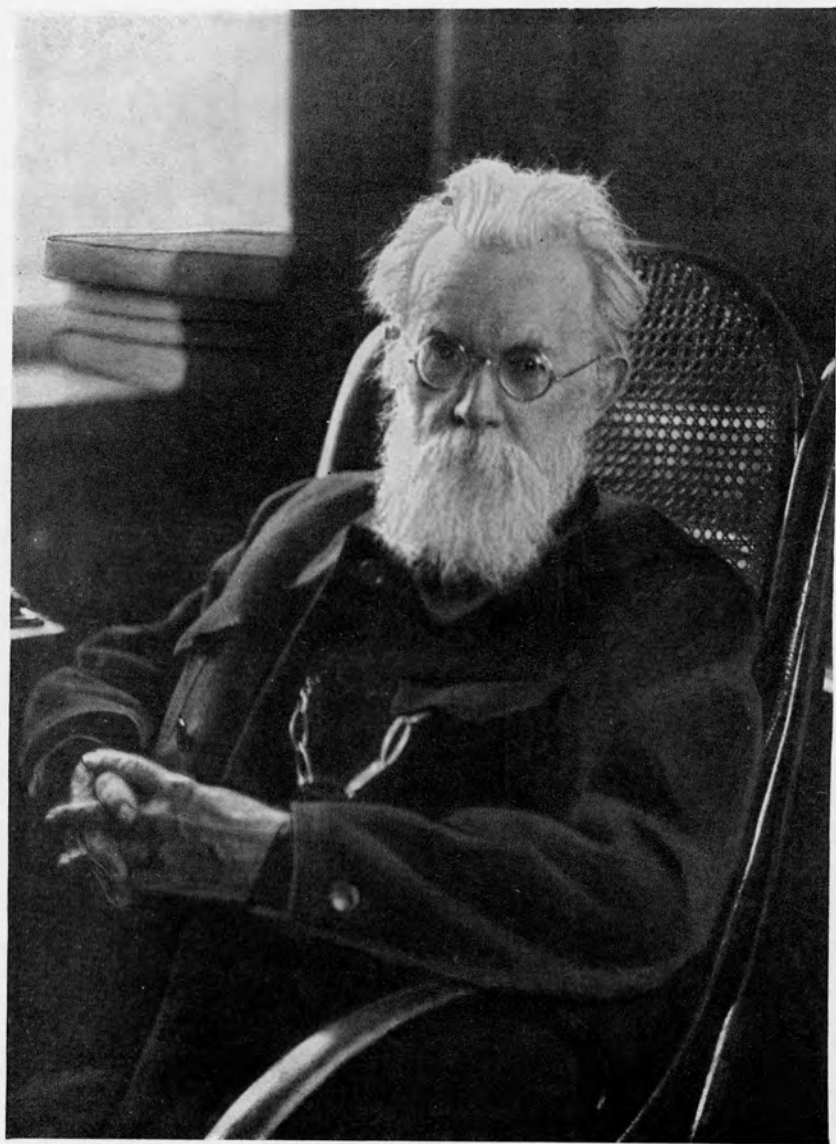
Т о м I

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

Москва 1963

Редакционная коллегия:

академик А. П. Виноградов (отв. редактор),  
В. И. Баранов, В. Л. Барсуков, А. А. Беус, М. Г. Валяшко,  
В. И. Герасимовский, Д. С. Коржинский, А. Б. Ронов, А. И. Тугаринов,  
Н. И. Хитаров, В. В. Щербина



*Владимир Иванович Вернадский*

## ПРЕДИСЛОВИЕ

12 марта 1963 г. исполняется 100 лет со дня рождения крупнейшего мыслителя и естествоиспытателя, основоположника геохимии, радиогеологии и биогеологии, действительного члена многих академий и научных обществ Владимира Ивановича Вернадского.

В эти дни в Москве проходила Юбилейная геохимическая конференция по проблеме «Химия земной коры».

Труды сессии печатаются в двух томах.

В первом томе освещаются современные исследования в области химии (в самом широком смысле) земной коры, в том числе ряд наиболее интересных проблем: геохимия и физико-химические условия глубинных зон Земли, процессов формирования ее поверхностных оболочек, магматического и гидротермально-метасоматического процессов, а также геохимия седименто- и галогенеза. Большое внимание уделено экспериментальным работам и применению специальных методик, в частности, изотопным исследованиям.

Во втором томе, кроме статей советских ученых, будут помещены работы зарубежных ученых, принимавших участие в конференции.

*А. И. Виноградов*

## НАУЧНОЕ НАСЛЕДСТВО В. И. ВЕРНАДСКОГО

«Мы переживаем не кризис, волнующий слабые души, а величайший перелом научной мысли человечества, совершающийся лишь раз в тысячелетия, переживаем научные достижения, равных которым не видели долгие поколения наших предков. Стоя на этом переломе, охватывая взором раскрывающееся будущее, мы должны быть счастливы, что нам суждено это пережить, в создании такого будущего участвовать».

*В. И. Вернадский, 1932 г.*

12 марта 1963 г. исполняется сто лет со дня рождения крупнейшего естествоиспытателя и мыслителя академика В. И. Вернадского. Прошло почти два десятка лет (1945—1963), как Владимир Иванович ушел от нас. Но образ этого обаятельного человека, мудрого и гуманного, живо возникает каждый раз, как только мы касаемся науки, как только мы пытаемся проникнуть в тайны бытия. Человек долга, сдержанный и целеустремленный, он был прекрасным примером всепоглощающего служения науке, на которую он, в свою очередь, оказал огромное влияние.

Пройдет еще немало времени, прежде чем историк науки сумеет на основе оставленного В. И. Вернадским огромного научного наследства полно раскрыть перед нами всю глубину и многогранность этого влияния. Но многие из нас — его ученики, сотрудники многих созданных им институтов и лабораторий — имели счастье непосредственно в течение многих лет испытать это чудесное влияние. Он был чужд нетерпимости. Находил всегда зерно истины в любой работе, с которой его знакомили. В. И. Вернадский поражал нас исключительной широтой своих научных интересов, богатством и глубиной знания во многих областях — кристаллографии и минералогии, геохимии и биогеохимии, геологии и радиогеологии, биохимии и почвоведении, гидрологии, истории знания и др. Он положил начало геохимии, биогеохимии, радиогеологии.

В. И. Вернадский родился в С.-Петербурге в либеральной семье, связанной родственными и общественными узами со многими видными и передовыми людьми России второй половины XIX в., в частности, с интеллигенцией Украины. По мужской линии Вернадские происходили из реестровых казаков Запорожья. Дед В. И. — Василий Иванович — был военным врачом, участвовавшим в швейцарском походе Суворова в 1799 г., а позже с армией Кутузова дошел до Парижа. Отец В. И. — Иван Васильевич — был видный общественный деятель, профессор политической экономии. В 80-х годах издавал экономический журнал, в котором полемизировал с Чернышевским об общине, держал свою типографию и книжный магазин для иногородних (в С.-Петербурге). В. И. вспоминал, что этот магазин сыграл огромную роль в его образовании. Он имел возможность читать любую книгу — разрезанную и неразрезан-

ную. Здесь в магазине он впервые увиделся со своим троюродным братом, с которым позже сблизился, — В. Г. Короленко. В. Г. работал корректором в типографии отца. В это время В. И. был уже гимназистом. В эти юные годы В. И. несколько раз бывал с отцом за границей — во многих городах Италии, Австрии (Чехословакии), Швейцарии, Германии. В петербургской гимназии, несмотря на полицейский гнет, царивший в тогдашней России, молодежь жила своей жизнью, полной интересов к науке, культуре. Здесь он приобрел друзей на всю жизнь. Семья, общество отца, гимназия, поездки по России, путешествия за границу, все это вместе оказало огромное влияние на впечатлительного и строгого юношу. И когда 18-летний юноша в 1881 г. поступил на естественно-историческое отделение Петербургского университета, то, как вспоминает В. И., «... мы все бросились страстно и энергично в научную работу».

Петербургский университет в эти годы блистал именами Д. И. Менделеева, В. В. Докучаева, А. М. Бутлерова, Н. А. Меншуткина, А. А. Иностранцева, А. С. Фаминцына, Н. Н. Бекетова и многих других. С первого же курса В. И. жадно слушал лекции профессоров, принимал горячее участие в студенческой жизни, в работе различных студенческих кружков, братствах, землячествах, обществах вместе с новыми друзьями — С. Ф. и Ф. Ф. Ольденбургами, Н. К. Ушинским, А. Н. Красновым, Н. Е. Старицкой — в будущем женой В. И. и др. Здесь он познакомился с А. И. Ульяновым. С третьего курса В. И. начал специализироваться по кристаллографии и минералогии, работая под руководством своего учителя, а затем и друга, создателя русского почвоведения, В. В. Докучаева. Он записывал его лекции и издавал их, совершал с ним по окрестностям С.-Петербурга и более далекие экскурсии. Здесь, в кругу талантливой молодежи, у В. И. впервые пробудился глубокий интерес к вопросам генезиса минералов, к химической стороне минералогии, что позже привело к основанию им генетической минералогии. Вместе с тем В. И. после окончания университета, прекрасно владея иностранными языками, нередко представлял работы В. В. Докучаева на международных конгрессах и выставках, оказав тем влияние на развитие русского почвоведения, с которым он никогда позже не порывал связей. Будучи студентом, В. И. провел ряд геологических наблюдений. В 1885 г. он блестяще окончил университет и был оставлен при университете для подготовки к профессорскому званию. В том же году он написал кандидатское сочинение «О физических свойствах изоморфных смесей». Ряд работ, выполненных В. И. в эти годы, прямо указывает, что основные интересы его были связаны с кристаллографией и физическим направлением в науке. По окончании университета он занял должность хранителя Минералогического музея С.-Петербургского университета. Но через три года произошли некоторые события, связанные с общественной жизнью университета, в частности, с проходившими студенческими сходками и т. п. «беспорядками». В. И. был заподозрен в участии в революционном движении, хотя донос был ложный. Во избежание неприятности ему предложили самому подать в отставку. Но благодаря заступничеству его друзей дело окончилось тем, что В. И. предложили на время уехать за границу. В 1888 г. он получил командировку на два года за границу. Характер лабораторий, которые он выбрал для посещения, и намеченные работы, маршрут командировки — все указывает, что кристаллографическое направление по-прежнему превалировало в его научных интересах. Он знакомится и работает у Грота и Зонке в Мюнхене, затем у Хаусхофера и наконец у Ле-Шателье и Фуке в College de France и в Ecole de Mines в Париже. У Грота он сделал работу по триэтиловому эфиру тримезиновой кислоты и напечатал ее в Zeitschrift für Kristallographie.

В 1890 г. В. И. возвратился на родину. Впечатление от поездки было огромное. Он искал приложения своих сил, своего таланта. А. П. Павлов

еще за границей уговаривал его начать курс минералогии в Московском университете. Его избирают на кафедру минералогии МГУ. Этим самым определяется вся дальнейшая научная деятельность В. И.

Невозможно в кратком очерке рассказать о той титанической работе, которая была проделана В. И. на кафедре Московского университета. Да к тому же много раз об этом писали в своих воспоминаниях ученики и сотрудники В. И. на кафедре минералогии. Здесь была создана химическая минералогия и заложены основы новой науки — геохимии. На кафедре возникла блестящая школа минералогов и геохимиков. Вокруг В. И. создался научный коллектив большой силы — А. Е. Ферсман, Я. В. Самойлов, Л. Л. Иванов, П. П. Пилипенко, А. А. Твалчрелидзе, С. П. Попов, В. В. Карандеев и многие другие. Большинство из них стало крупнейшими исследователями — минералогами, геохимиками. На кафедре развивается экспериментальное направление. Становятся обязательными экскурсии по стране, за границу. Кратко говоря, научная деятельность В. И. в Московском университете в 1891—1911 гг. — это важный этап в жизни и деятельности В. И., оказавший огромное влияние на все наше знание.

В это время В. И. защитил магистерскую диссертацию «О группе силиманита и роли глинозема в силикатах». Он впервые показывает, что роль окиси кремния и алюминия в силикатах совершенно аналогична, что это комплексы ангидридов, а не соли кремниевой кислоты. Эти представления, сыгравшие большую роль в минералогии, впоследствии В. И. развивает и дальше, возвращаясь к ним неоднократно, стремясь представить пространственные решетки этих тел, в частности, каолина и его аналогов. Он задумал написать в качестве докторской диссертации работу «О полиморфизме как общем свойстве материи». Но материала было совершенно недостаточно. Он пишет на эту тему интересное сообщение (1892), но защищает в качестве диссертации (1897) исследование «Явления скольжения кристаллического вещества». В 1904 г. он печатает «Основы кристаллографии», и только в 1908 г. после огромной исследовательской работы, работы на кафедре по преподаванию, руководству минералогическими кружками, руководству многочисленными исследованиями по кристаллографии и минералогии, развивавшимися в дальнейшем в течение многих лет, В. И. начинает печатать свой знаменитый многотомный труд «Опыт описательной минералогии», где с присущим ему талантом дает свое генетическое, историческое понимание минералогии как науки о развитии вещества (до 1918 г.).

В стенах Московского университета, на кафедре минералогии родилась и новая наука — геохимия — история атомов химических элементов на нашей планете, так первоначально определил цели геохимии В. И. За несколько лет до своего вынужденного ухода из Московского университета (в 1909—1911 гг.) В. И. начал печатать заметки о распространении химических элементов в земной коре, а затем выступил с замечательной речью: «Парагенезис химических элементов в земной коре» (1909 г.).

В 1911 г. В. И. с группой своих товарищей по университету из-за царского произвола должен был уйти. Он переезжает в Петербург. Так начинается второй важный этап его научной деятельности, связанный с Академией наук. Она сразу приобретает большой размах. Будучи директором Минералогического музея АН, а затем избранный в действительные члены Академии наук, В. И. пытается построить экспериментальную базу для геохимических исследований, придавая им самое важное значение. Появляются первые его исследования по спектроскопии редких элементов. Далее, под влиянием бурно развивающихся исследований радиоактивности он выдвигает задачу изучения в России радиоактивных руд. Он систематически выступает с этой проблемой и наконец с 1911 г. организует первые экспедиции по радиоактивным рудам — урана, радия и дру-

гих, в которых сам принимает участие. С исключительным предвидением он пишет по этому поводу: «Ни одно государство и общество не могут относиться безразлично, как, каким путем, кем и когда будут использованы и изучены находящиеся в его владениях источники лучистой энергии» («О необходимости исследования радиоактивных минералов Российской империи», 1910). И в последствии еще более определено: «Мы подходим к великому перевороту в жизни человечества, с которым не может сравниться все, им раньше пережитое. Недалеко время, когда человек получит в свои руки атомную энергию, такой источник силы, который даст ему возможность строить свою жизнь, как он захочет. Это может случиться в ближайшие годы, может случиться через столетие. Но ясно, что это должно быть».

Сумеет ли человек воспользоваться этой силой, направить ее на добро, а не на самоуничтожение? Дорос ли он до умения использовать ту силу, которую неизбежно должна дать ему наука? Ученые не должны закрывать глаза на возможные последствия их научной работы, научного процесса. Они должны себя чувствовать ответственными за последствия их открытий. Они должны связать свою работу с лучшей организацией всего человечества» («Очерки и речи», 1922, вып. 2).

Проблемы радиоактивности и значение ее в жизни земной коры захватывают В. И. целиком. Наконец в это же время он впервые поднимает вопрос о геохимической роли живого вещества — о значении биогеохимии. Вместе с тем, по возвращении из Канады в 1913 г., накануне первой мировой войны, он возбуждает интерес к природному минеральному сырью, и организует в 1915 г. Комиссию по изучению естественных производительных сил России, сыгравшую огромную роль в годы первой мировой войны и особенно после Октябрьской революции.

Если московский период творчества В. И. привел к созданию, быть может, законченной страницы в науке — генетической, химической минералогии, то петербургский период — к созданию и развитию геохимии прежде всего.

В первые же годы после Октябрьской революции В. И. живет на юге, главным образом в Киеве. Он организует Академию наук Украины и в 1918 г. избирается ее первым президентом. Позднее читает лекции по геохимии в Петрограде (1921) и, наконец, просит предоставить ему научную командировку за границу, где он и позже бывал неоднократно и где имел много друзей. Он едет в Прагу, Париж, где работает в Институте М. Кюри, в Геологическом институте Сорбонны и др. За это время геохимическая мысль В. И. приобретает огромную глубину. Он начинает печатать (1923 г.) вторую свою многотомную работу «История минералов земной коры» с явно геохимическим уклоном. А в 1924 г. выпускает впервые в Париже «Геохимию», которая затем под названием «Очерки геохимии» была переиздана на многих языках. Великолепно написанная книга, с блестящими главами об углероде, живом веществе, о радиоактивных элементах, циклах Mn, Br, J, об оболочке Земли и т. д. Читается она как роман. Когда (1925) он возвращается из командировки в Петроград, вокруг него сразу возникает круг ученых, отдающих свои силы новому знанию — геохимии — А. Е. Ферсман, В. Г. Хлопин, К. А. Ненадкевич и др. В. И. создает геохимическую классификацию химических элементов, устанавливает закономерности в равновесии химических элементов, разрабатывает идею термодинамического равновесия оболочек Земли, круговорота веществ, газового дыхания Земли, рассеянных химических элементов и т. д. Геохимические исследования под руководством В. И. и его ученика и друга А. Е. Ферсмана приобретают систематический характер и по-новому освещают геологические процессы, по-новому направляют поиски технически важного минерального сырья. Эти исследования, возникшие в Минералогическом музее АН, развиваются

в Радиевом институте, Геологическом институте АН, затем в Биогеохимической лаборатории АН и во многих других местах.

Так складывается в 30-х годах, в грозе и буре, советская геохимическая школа. С переездом в 1934 г. учреждений Академии наук в Москву геохимические исследования приобретают еще больший размах.

Вместе с тем В. И. упорно продолжает развивать исследования по природной радиоактивности. Он великолепно знал историю открытия радиоактивности — с первых опытов Нийе де Сен-Виктора (1858 г.) до открытия деления урана Ганом (1939). Его интересует роль радиоактивного тепла в эволюции Земли. Он один из первых с полной ясностью признает, что Земля никогда не была расплавленной. Он отдает много труда изучению геохимии урана, тория, радия. Создает с помощью В. Г. Хлопина Радиевый институт. Наконец на XVII сессии Геологического конгресса в Москве в 1937 г. В. И. выступает с докладом «О значении радиологии для современной геологии», где развивает учение о радиогеологии. И когда в 1939 г. было открыто деление атомов урана, он с юношеской энергией выникает в процесс освобождения внутриатомной энергии, который он предвидел. Следствием его глубокого знания природной радиоактивности явилась постановка в 30-х годах работ по определению абсолютного геологического возраста пород радиоактивными методами — древних перматитов Карелии (статья «Об очередных проблемах радиогеологии», 1935 г.) и позже многих других. Он придал работам по абсолютной геохронологии международный характер. В наше время эти определения ведутся большим коллективом ученых и вошли в практику геологической службы как обязательный признак пород.

По-видимому, между 1916—1918 гг. у В. И. возник острый интерес к изучению роли организмов в геохимических процессах. Он организует лабораторию по геохимии «живого вещества» в только что созданной им Украинской Академии наук, в Киеве. И вскоре печатает работу «Химический состав живого вещества в связи с химией земной коры» (1922), где впервые излагает свои идеи о геохимической роли организмов. Более полно эти проблемы ставятся в замечательной книге «Биосфера» (1926), а затем В. И. в ряде других работ все глубже и шире излагает задачи в новой отрасли знания. Впервые структура биосферы начинается изучаться в геохимическом аспекте, в тесной взаимосвязи с другими оболочками Земли. В. И. в эти годы целиком проникся новой проблемой. Он создает Биогеохимическую лабораторию АН в Ленинграде (1929 г.). Сам участвует в экспедициях лаборатории по сбору материала, выникает во все мелочи жизни лаборатории, заражая всех своей энергией. Им изучается прямое и косвенное участие «живого вещества» в геохимических процессах и прежде всего химический элементарный состав разных родов организмов, влияние их на изотопный состав элементов. Изучается содержание в организмах так называемых микроэлементов и роль тех или других организмов в их концентрации. Определяется роль массы всех живых организмов в процессах на Земле, значение скорости размножения организмов с точки зрения прироста биомассы и т. п. В результате создается новая область знания — биогеохимия, вскоре приобретающая и практическое значение для поисков руды и в борьбе с незаразными заболеваниями организмов.

Исключительное внимание В. И. уделял изучению природных вод, в частности, океана. Он признавал единство природных вод нашей планеты. Вместе с тем В. И. тонко различал многочисленные классы природных вод среди пресных, соленых вод и рассолов по их составу, а также по форме их нахождения в природе. Он считал воду минералом, изложив свои идеи в этом направлении в интересной книге «История минералов Земной коры», а именно, во втором томе — «История природных вод» (1934). Кстати сказать и организация мерзлотоведческих исследований у нас была осуществлена при его прямом участии.

В. И. при своем характере естествоиспытателя не мог пройти мимо нарождавшейся еще только метеоритики. Подготавливая свой «Опыт описательной минералогии», он прекрасно изучил состояние дела по изучению вещества метеоритов и тектитов, их происхождение и т. п. Это видно по отдельным замечаниям в книгах В. И. И когда он переехал в Петербург (1911), он начал систематические исследования метеоритов, которые к тому времени в значительном количестве имелись в коллекции Минералогического музея АН. Он организует экспедиции по поискам упавших метеоритов, например, знаменитого железного метеорита Богуславка (1916). Привлекает Л. А. Кулика для обследования места падения Тунгусского метеорита, загадка которого и сегодня еще волнует ученых. Он, по-видимому, был ближе всех к пониманию события, которое произошло в 1908 г. на Подкаменной Тунгуске, считая, что взрыв и другие явления были вызваны падением метеоритной пыли. В. И. были организованы широкие работы по сбору и исследованию состава метеоритов, по его инициативе создан при Академии наук Комитет по метеоритам (1933), а в 1941 г. вышел первый том «Метеоритики».

Наконец, по инициативе В. И. и его товарищей — А. П. Коржинского, И. П. Павлова, Н. С. Курнакова и других была организована Комиссия по изучению естественных производительных сил России. Это было сделано во время первой мировой войны (1915 г.), когда страна остро чувствовала недостаток в минеральном сырье. Трудно переоценить роль этой Комиссии, которая впервые поставила систематическое изучение, как теперь говорят, сырьевой базы страны. В. И. был убежден, что все полезные ископаемые могут быть найдены в России. Особенно велико значение этих работ стало после Октябрьской революции, когда Комиссия широко развернула свою работу по указанию В. И. Ленина. К своей работе Комиссия во главе с В. И. привлекла великое множество ученых. КЕПС по мере окончания работ экспедиций или институтов по изучению, например платины, титана, бокситов и т. д., печатал свои обзоры и другие издания. Из КЕПС выделился, в свою очередь, целый ряд научно-исследовательских институтов — керамики, оптический, радиевый, физико-химического анализа, платины, почвенный, географический, Биогеохимическая лаборатория (ныне Институт геохимии и аналитической химии АН) и другие, многие из которых стали ныне крупными научными центрами. Таким образом, научно-организационная деятельность В. И. была исключительно обширна и плодотворна. Он никогда не отказывался от общественной деятельности. Наконец, его знания в области истории науки были необыкновенные. Очень многое он не печатал. Но достаточно ознакомиться и прочесть его «Очерки и речи» (вып. 1 и 2, 1922), где только частично собраны биографические статьи о замечательных людях или статьи о гении Ломоносова, которого он один из первых оценил как величайшего ученого, а не только придворного поэта, статьи о «Гете как натуралисте» (1946) и многое другое, чтобы понять всю глубину знания В. И. и блестящее изложение им истории науки.

В. И. был необыкновенный человек. И прежде всего патриот. Он тяжело переносил войну 1941—1945 гг., будучи вынужден жить далеко от фронта, в казахских степях. С необыкновенным предвидением, которое никогда его не обманывало, он писал в 1941 г. «... по окончании войны моральное значение в мировой науке русских ученых должно сильно подняться, так как их роль в достижении истин огромна, и мы должны считаться с огромным ростом русской науки в ближайшем будущем! Мировое значение русской науки и русского языка будет очень велико, ранее не бывалое».

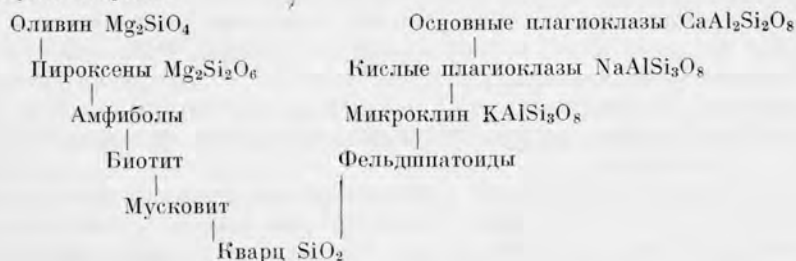
За несколько месяцев до окончания войны, в январе 1945 г., его жизнь оборвалась. Он передал нам огромное научное наследство, которое мы не можем оставить втуне.

*Н. В. Белов*

## ОСНОВНОЙ МАГМАТИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС В СВЕТЕ КРИСТАЛЛОХИМИИ

Памяти крупнейшего русского и советского натурфилософа  
на рубеже XIX и XX столетий.

Попытка [6] связать порядок выделения силикатов из магматического расплава с «энергией кристаллической решетки» соответствующих соединений, как известно, не была удачна, и в 1958 г. автор предложил [2] иной подход к вопросу, подход, который казался феноменологическим. Имея перед собой кларки десяти наиболее обильно представленных в земной коре элементов, справляемся в таблицах физических констант [9], какие из соединений данных элементов характеризуются особо высокими температурами плавления. Два таких соединения: известь  $\text{CaO}$  и периклаз  $\text{MgO}$  (температура плавления соответственно  $2580^\circ$  и  $2800^\circ$ <sup>1</sup>) и должны быть первовыделениями из горячей, но остывающей магмы. Кристаллизуются эти выделения независимо друг от друга из-за большой разницы в размерах элементарных единиц-ячеек. Весьма скоро, однако, в начавшуюся кристаллизацию вмешиваются (по закону действующих масс) более обильно представленные в магматическом расплаве компоненты, в первую очередь  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  и, исходя из  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$ , мы получаем (подробнее это разобрано в указанной работе 1958 г.) два основных ряда породообразующих минералов, согласно схеме-вилке Розенбуша-Боуэна:



С этим подходом согласуется «не руководящая» роль в первых стадиях процесса кристаллизации более обильно представленных в магме глинозема  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (температура плавления корунда  $2015^\circ$ ), кремнезема  $\text{SiO}_2$  (температура плавления  $1470^\circ$ ), а также и  $\text{TiO}_2$  (температура плавления  $1750^\circ$ ).

<sup>1</sup> Нужно учесть (в магматическом процессе) снижение второй температуры из-за обильно входящей (изоморфно) в  $\text{MgO}$  закиси железа  $\text{FeO}$ .

Успешно справившись с «феноменологическим» анализом первовыделений, возвращаемся к энергии кристаллической решетки и сразу задаем себе вопрос, почему все же не находится на первом месте (и не имеет соответствующей температуры плавления) глинозем  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с его максимальной теплотой образования (399 ккал на молекулу или  $\sim 200$  ккал на 1 Al против:  $\text{CaO} - 151,7$  ккал;  $\text{MgO} - 145,8$  ккал). Тот же вопрос, очевидно, может быть поставлен и в отношении  $\text{TiO}_2$ , а также в отношении  $\text{SiO}_2$  ( $\text{SiO}_2 - 201,3$  ккал;  $\text{TiO}_2 - 217,4$  ккал).

Опасаясь вызвать неудовольствие многих передовых геохимиков и кристаллохимиков, я позволю себе сказать, что оперируя «энергией кристаллической решетки», соответствующими абсолютными величинами, мы часто заходим недопустимо далеко, делаем перегиб в неразрешаемую сторону.

Химик твердо знает, что громадное большинство химических реакций осуществляется и завершается в жидкой фазе (*congrua non agunt nisi soluta*), и именно здесь, в жидкой фазе, выделяются все те калории (пример,  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ), которые мы так тщательно учитываем, выписывая цифры баланса кристаллической решетки. На выделение же создавшегося (в жидкой фазе) соединения в твердом кристаллическом виде требуется (при этом выделении освобождается) лишь относительно небольшое количество энергии. Как указывалось [3], эта энергия измеряется малыми калориями, которые нужно сопоставить с примерно тем же числом больших калорий, которые измеряют «энергию кристаллической решетки». Там же [3] отмечалось, что это количество малых калорий непостоянно и в сильной мере изменяется в зависимости не только от термодинамических условий (формулы Клапейрона и др.), но также и от других; в частности, регулируется конкретной кристаллохимической обстановкой, большим или меньшим «удобством» той или иной формы состояния.

Если 50 лет тому назад важнейшим достижением того раздела науки, который мы теперь называем молекулярной физикой, считалось уравнение Ван-дер-Ваальса<sup>1</sup> и следовавший из него вывод о единстве жидкого и газообразного состояний и о принципиальной оторванности обоих от твердого кристаллического, то сейчас, наоборот, мы не склонны видеть большой физической разницы и, прежде всего во внутренней энергии (вероятно, именно этот термодинамический термин нужно иметь в виду, когда мы говорим об энергии решетки), между жидким и твердым состоянием и с большой охотой противопоставляем их совместно газообразному<sup>2</sup>.

Но все же жидкое и газообразное состояние роднят молекулы. Здесь мы должны снова упрекнуть геохимиков геометрического толка и кристаллохимиков другим, чрезвычайно далеко зашедшим увлечением — чрезмерным (по меньшей мере, в неорганической химии), преимущественным предпочтением координационных представлений в ущерб классическим молекулярным, с помощью которых неорганическая химия достигла столь блестящих результатов на протяжении полутора столетий со времен Блэка — Лавуазье — Дальтона.

У нас нет никаких сомнений в отношении координационной природы кристаллов как  $\text{CaO}$ , так и  $\text{MgO}$ . Несмотря на большую разницу в размерах (ячейки), обе структуры типа  $\text{NaCl}$  и в них каждый ион окружен шестью ионами противоположного знака на совершенно одинаковых

<sup>1</sup> Автор позволяет себе вспомнить из своих вузовских переживаний 50-летней давности, что это уравнение трижды фигурировало на его экзаменах: по физике у проф. А. И. Тудоровского, по физической химии у проф. В. А. Кистяковского, по термодинамике у проф. А. Ф. Иоффе.

<sup>2</sup> Любопытна теория Дж. Бернала [5], который видит разницу между жидким и газообразным состоянием в кристаллической корке, создающейся во внешней оболочке жидкости. Оболочка утончается по мере повышения температуры и исчезает в критической точке.

расстояниях. Столь же уверенно, однако, мы говорим и о газообразном состоянии  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$ , и в этом случае этими формулами будут обозначаться реальные двухатомные молекулы обоих соединений. Эти же молекулы мы должны представлять себе и в жидких фазах (хотя бы частично) как обратный результат «равновесной электролитической диссоциации»:

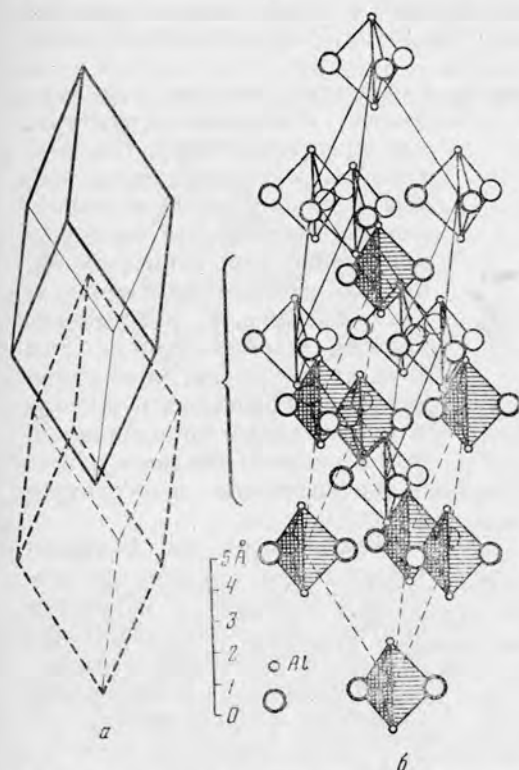


Рис. 1. Кристаллическая структура корунда в молекулярном аспекте

*a* — «Вставлены» друг в друга две ромбоэдрические решетки (сплошные ограничивающие линии и пунктирные); *b* — в узлах одной положительной бипирамиды  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (O — треугольнички своими вершинами обращены к читателю), в узлах второй отрицательные  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (O — треугольнички смотрят в обратную сторону)

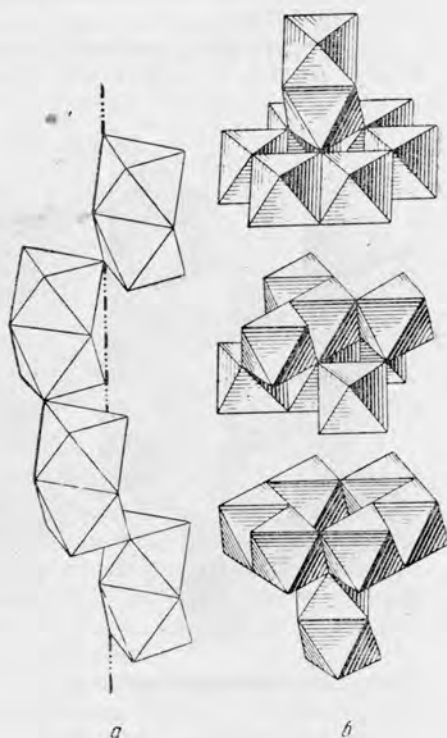


Рис. 2. Координационный аспект структуры корунда со спаренными Al-октаэдрами:

*a* — основной мотив из спаренных октаэдров; *b* — элементарный ромбоэдр, разбитый для ясности на двухэтажные слои

$\text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-} = \text{CaO}$ , в частности в растворах с  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$  и видеть большую разницу между «молекулярным состоянием»  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$  и их «координационным состоянием» в кристаллических извести и периклазе. Это различие выразится в соответственном числе малых калорий и увеличившейся разнице внутренних энергий (не энергий кристаллической решетки) и одновременно в высокой температуре плавления чисто «координационных» окислов.

Но совсем иное мы имеем в случае  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . В наиболее распространенном (классическая «Минералогия» А. Г. Бетехтина) изображении структуры корунда (рис. 1) резко выделены именно молекулы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в виде тригональной бипирамиды с экватором — тройкой атомов O и с атомами Al в двух вершинах бипирамиды.

В противоположность этой картине автор любит изображать структуру корунда, как показано на рис. 2, где основное внимание привлекают к себе

кислородные октаэдры, окружающие каждый катион Al. Эти октаэдры спарены, имеют общую грань; к трем O, ее составляющим, сверху и снизу примыкают подразумевающиеся в центрах октаэдров два атома Al, и только таким образом мы можем представить ту же «молекулу»  $Al_2O_3$ . Наружные грани — две «крышки» у спаренных октаэдров — как нетрудно увидеть, создаются атомами O от экваториальных троек из соседних пар октаэдров. И если центральные тройки считать основной молекул  $Al_2O_3$ , то участие их в крышках соседних  $Al_2O_3$  нужно описать в терминах донорства.

Таким образом, в структуре корунда как будто бы налицо молекулы  $Al_2O_3$ . Далее, в результате самого небольшого «уточнения» структуры,

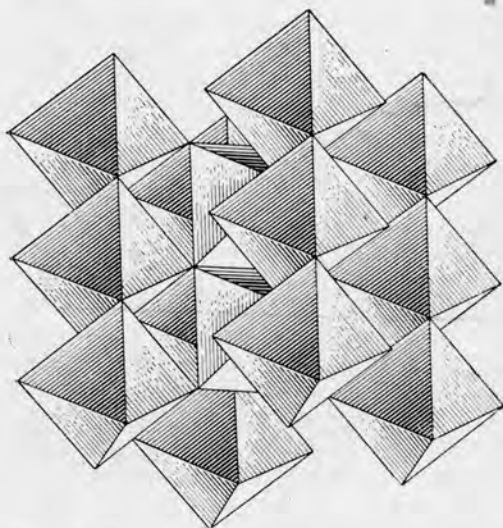


Рис. 3. Кристаллическая структура рутила

мыми несложными передвижениями, смещениями атомов. Разница между двумя состояниями — кристаллическим и жидкостным — оказывается не очень большой, и этому соответствует, по сравнению с  $CaO$  и  $MgO$ , намного более низкая температура плавления  $Al_2O_3$ . Как видим, речь идет о малых калориях, большие калории, определяющие «энергию решетки», при переходе *m* — *ж* и обратно, остаются почти незатронутыми.

Таково же положение с двуокисью титана  $TiO_2$  — рутилом, в структуре которого (рис. 3) четко выражены кислородные октаэдры вокруг Ti, но два расстояния Ti — O отличны от четырех прочих, что опять свидетельствует о запечатлевшейся в структуре рутила памяти о линейных молекулах  $TiO_2$ , несмотря на то, что и здесь эти два расстояния Ti — O несколько больше других четырех расстояний. И в этом случае переход из кристаллического состояния в молекулярное — жидкое — механически осуществляется особенно просто; во всяком случае очевидно, что линейной молекуле  $TiO_2$ , уже наметившейся в кристаллической структуре рутила, легче вырваться из решетки, чем более громоздкой бипирамиде

мы предстали перед тем фактом, что расстояния двух атомов Al до каждого O из «собственной» центральной кислородной тройки (той единственной, которая изображена в «молекулах»; см. рис. 1) значительно больше, чем до атомов O из двух чужих троек, якобы принадлежащих соседним молекулам. Тем самым координационный принцип оказывается превалирующим и в структуре корунда<sup>1</sup>.

Тем не менее рис. 1 убедительно говорит о том, что «память» о молекуле в структуре корунда сохранена достаточно сильно, и превращение «координационной» модификации глинозема  $Al_2O_3$  в «молекулярную» осуществляется наиболее просто, то есть связано с са-

<sup>1</sup> В отличие от структур арсенолита  $As_4O_6$  и сепармонита  $Sb_4O_6$ , где имеет место обратный случай: расстояния до трех O в наметившейся молекуле значительно короче расстояний до трех O из соседних «молекул», хотя эти O также входят в координационный октаэдр вокруг As(Sb). Более конкретные молекулы  $A_4X_6$  определяют и свойства этих соединений; в первую очередь их летучесть [1].

$\text{Al}_2\text{O}_3$  из корунда. Этому соответствует более низкая температура плавления  $\text{TiO}_2$  —  $1750^\circ$ , несмотря на то, что числа больших калорий, приведенные выше, почти одинаковы.

На первый взгляд наиболее вопиющим парадоксом с точки зрения «энергий кристаллической решетки», приведенных выше, нужно считать весьма низкую температуру плавления кремнезема (кварц  $1470^\circ$ ). Но как раз структура кварца — сплошь из тетраэдров  $\text{SiO}_4$  (рис. 4, а) — геометрически особенно просто разбивается (рис. 4, б) на молекулы  $\text{SiO}_2$  углового типа с углом  $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$  между двумя связями  $\text{Si}-\text{O}$ , равным  $109^\circ$ , то есть как раз тем углом, о котором так много говорят квантовые химики и который (в хорошем приближении) характеризует молекулу  $\text{H}_2\text{O}$ . Кварц

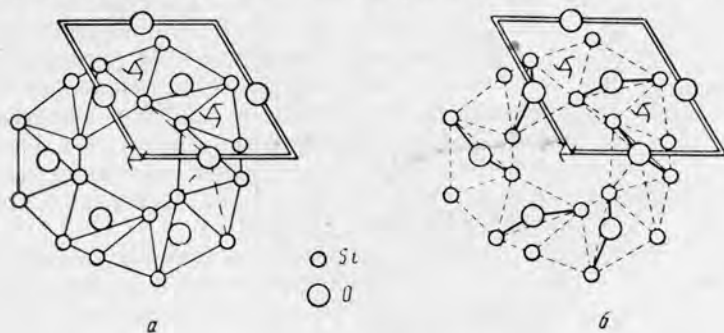


Рис. 4. Кристаллическая структура кварца:  
а — координационный аспект; б — молекулярный

$\text{SiO}_2$ , несомненно, представляет собой координационное соединение, которое, однако, весьма легко переходит в «молекулярное состояние»<sup>1</sup> (кварцевое стекло), и обратный переход последнего в кристаллическое, как известно, связан с затруднениями, раньше признававшимися принципиальными, сейчас же не более, чем техническими.

В работах автора, посвященных «2-й главе кристаллохимии силикатов» [4], часто упоминается об инертности кремнезема  $\text{SiO}_2$ , о характерной для него «неохоте» вступать в химические соединения — свойствах, хорошо известных в многолетних попытках получения синтетического кварца. Если же силикатные кристаллы образовались, то в них достаточно резко выступает другая особенность кремнезема, также тесно связанная с инертностью  $\text{SiO}_2$ , а именно отсутствие у кремнекислородных радикалов стремления строить собственные структурные мотивы и всегдашнее их подчинение архитектурным композициям, создаваемым другими компонентами силикатов, преимущественно катионами в октаэдрах.

Было показано, что в этом освещении костяком структуры, например пироксенов, нужно считать тянущиеся вдоль оси с колонки из Mg-октаэдров, к которым и приспособляются, пристраиваются тетраэдры  $\text{SiO}_4$ , сцепляющиеся далее в известную метасиликатную цепочку  $[\text{SiO}_3]_\infty$ , формулу которой здесь в развернутом виде лучше представить, как  $[\text{Si}_{1+1}\text{O}_6]_\infty$  с периодом в два тетраэдра.

Особенности колонки из Mn-октаэдров, связанные с химической спецификой двухвалентного состояния элемента из VII группы, заставляют в «пироксеноиде»  $\text{MnSiO}_3$  (родоните) ту же метасиликатную цепочку  $[\text{SiO}_3]_\infty$  в результате приспособления принять форму, выражаемую формулой  $[\text{Si}_{2+1+2}\text{O}_{15}]_\infty$ .

<sup>1</sup> Точнее такое, в котором значительное число атомов образует с O дискретные молекулы.

Вышеизложенные представления о достаточно выраженной молекулярной природе кремнезема в жидкой фазе позволяют четко себе представить идеальный механизм такого приспособления кремнезема. Из свободных кислородных вершин Mg-октаэдров возникает ряд — линия — из (полунасыщенных) атомов O, с расстоянием между ними в 2,6—2,7 Å (ребро Mg-октаэдров, а также пустых октаэдров между заселенными), но такова же (почти) длина и ребра Si-тетраэдра. К ряду из O-атомов с таким расстоянием (рис. 5, а) и пристраиваются (в перпендикулярной ориентировке или наклонно) выделившиеся из жидкой фазы угольковые «молекулы»

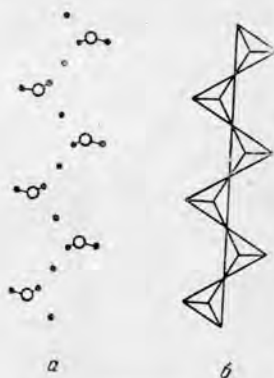


Рис. 5. Образование метасиликатной цепочки из тетраэдров в результате прилипания молекул  $\text{SiO}_2$  к кислородному ряду в упаковке из Mg-октаэдров

$\text{SiO}_2$ , и это геометрически весьма естественное приспособление кремнезема к основному стержню структуры (рис. 5,б) сразу создает тетраэдры  $\text{SiO}_4$ , а далее всю пироксеновую цепочку.

Эта картина приспособления кремнезема к основному мотиву из других катионов особенно эффективна и эффективна, и поэтому кажется лежащей в основании того факта, что более 35% минерального содержания изверженных пород приходится на пироксены и столь близко связанные с ними амфиболы.

Одна и та же геометрическая форма окружения, но вокруг атомов с различной валентностью, может быть причиной прочности и слабости [соответствующих соединений]. Так, мы видели, что тетраэдрическая форма окружения оказывается источником слабости  $\text{SiO}_2$  (по крайней мере в отношении температуры плавления). Если Si попадает в шестерную координацию, как это имеет место в тяжелой рутилоподобной модификации кремнезема  $\dot{\text{Si}}\text{O}_2$  — стишовите [7], то, как показывает опыт, в этом состоянии  $\text{SiO}_2$  становится более устойчивым<sup>1</sup>, и эта устойчивость стишовита

позволила американским исследователям [8] отделить его с помощью HF от утяжеленной, но все же тетраэдрической модификации того же  $\text{SiO}_2$  — коэзита. Наоборот, Al более прочен в координационных тетраэдрах, не могущих сцепляться через общую грань и потому исключаящих сочетание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в форме бипирамиды. Анортит  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  намного более кристаллический, чем альбит  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ , столь склонный к образованию стеклоподобных аморфных масс.

Причиной некоторой ослабленности (по отношению к жидкой фазе) кристаллического глинозема  $\text{Al}_2\text{O}_3$  мы хотели бы считать прежде всего «геометрическую» легкость выделения из структуры корунда «молекул»  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Но, кроме того, с точки зрения координационной химии ослабляющим моментом в корунде является и общая грань у спаренных Al-октаэдров (третье и четвертое правила Паулинга). Оба эти недостатка устраняются не только при попадании Al в тетраэдры, но и при вытягивании Al-октаэдров в цепочки с общими ребрами у соседних октаэдров (рис. 6). Однако такие цепочки для своего укрепления нуждаются в помощи двухвалентного атома, который, поместившись в тетраэдре, добавлял бы для насыщения каждого O (имеющего от трех O всего лишь  $3 \times \frac{3}{6} = 1\frac{1}{2}$  валентные единицы) нужные  $\frac{1}{2}$  валентности. В магматическом расплаве, согласно кларкам (более значительным), таким нужным атомом может быть лишь Mg, но в этой функции его ожидать трудно, при «занятости» Mg в другой ветви боуэновской вилки. Если, однако, это удастся, то спорадически мы встретим и в изверженных породах весьма устойчивые (температура плавления 2135°, то есть более, чем на

<sup>1</sup> Нет угла O — Si — O = 109° и более выражена ионная природа соединения.

100° превышающая температуру плавления корунда) кристаллы благородной шпинели  $MgAl_2O_4$ .

Из-за ничтожного кларка бериллия очень редко в колонки из сцепленных общими ребрами Al-октаэдров удается заполучить вместо Mg-тетраэдра тетраэдр с Be, для которого другие формы координации невозможны и для которого тетраэдры из атомов O не создают тех

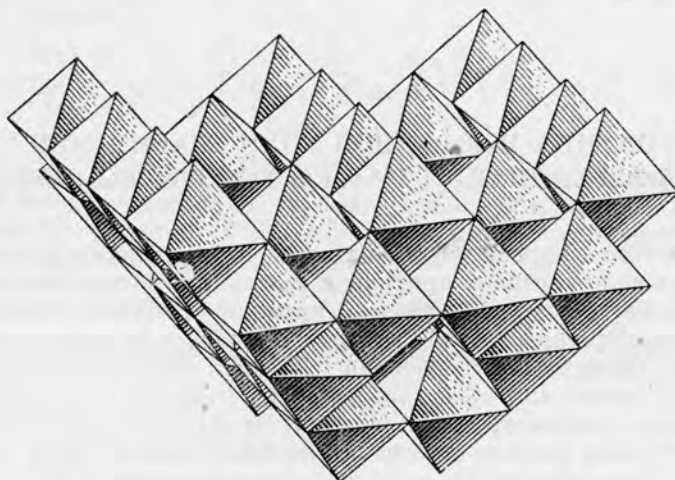


Рис. 6. Ленты из Al-октаэдров, сцепленных общими ребрами в структуре шпинели

опасностей, которые эти тетраэдры таят для Si. Результирующее образование — хризоберилл  $BeAl_2O_4$  (хотя и не шпинелевого структурного типа, а оливинового) — представляется минералом, почти исключительным по температуре плавления (к сожалению, точно не установленной) твердости и другим свойствам.

*Институт кристаллографии АН СССР*

### Л и т е р а т у р а

1. Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии, I.— Мин. сб. Львовск. геол. об-ва, 1950, № 4.
2. Белов Н. В. Кристаллохимия основного (петрологического) процесса кристаллизации магмы. В сб.: «Геохимия редких элементов в связи с проблемой петрогенезиса». Изд-во АН СССР, 1958.
3. Белов Н. В. Кристаллохимические рамки рассмотрения вопросов изоморфного вхождения бора в силикаты.— Геохимия, 1960, № 4.
4. Белов Н. В. Кристаллохимия силикатов с крупными катионами. Изд-во АН СССР, 1962.
5. Бернал Дж. Д. О роли геометрических факторов в структуре материи.— Кристаллография, 1962, № 4.
6. Леммлейн Г. Г. Порядок выделения силикатов из магматического расплава и энергии их кристаллических решеток.— Докл. АН СССР, новая серия 1, 1936.
7. Стишов С. М., Белов Н. В. О кристаллической структуре новой плотной модификации кремнезема.— Докл. АН СССР, 1962, 143, N 4.
8. Чhao E. C. Stichovite — a very high pressure new mineral from Meteor Crater Arizona.— J. Geophys. Res., 67, 1962, N 1.
9. Handbook of Chemistry and Physics, 1958—1959, 40-th. Edit.

А. А. Кадик

**ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОЙ РОЛИ ГРАВИТАЦИИ  
 ПРИ ДИФФЕРЕНЦИАЦИИ МАГМ В ГОМОГЕННОМ СОСТОЯНИИ**

Как известно, энергия массы, находящейся в поле тяготения, зависит не только от ее внутренней природы и состояния, но также от положения в пространстве. В случае растворов стремление системы прийти в равновесие с гравитационным полем должно приводить к дифференциации их гомогенного вещества. Это позволяет считать силу тяготения одной из возможных причин магматической дифференциации. Такая точка зрения высказывалась, например А. Н. Заварицким [8], Кеннеди [9], Бартом [2]. Кеннеди [9] было рассчитано гравитационное равновесие в системе альбит — вода. Судя по этим данным, концентрация воды должна возрастать к верхним частям магматического очага. В настоящее время это единственный расчет, позволяющий судить о влиянии поля тяготения на равновесия в магмах.

В данной работе приводятся термодинамические расчеты гравитационных равновесий в расплавах систем диопсид — анортит — альбит и диопсид — лейцит — кремнезем. На основании их предпринимается попытка выявить возможность этого процесса в магмах. Ввиду некоторых допущений расчеты носят приближенный характер и определяют лишь порядок и тенденцию процесса.

*Условия гравитационного равновесия.* По Гиббсу [6], достаточными и необходимыми условиями равновесия системы в поле тяготения являются следующие:

$$T = \text{const} \text{ — термическое равновесие;} \tag{1}$$

$$dP = g \cdot \rho \cdot dh \text{ — механическое равновесие;} \tag{2}$$

$$\left. \begin{aligned} \mu^1 &= \mu_0^1 + W^1 = \text{const} \\ \dots & \dots \dots \dots \dots \dots \\ \mu^n &= \mu_0^n + W^n = \text{const} \end{aligned} \right\} \text{— химическое равновесие;} \tag{3}$$

где  $g$  — ускорение силы тяжести;  $\rho$  — плотность массы;  $h$  — высота в гравитационном поле;  $\mu_0^1 \dots \mu_0^n$  — внутренние химические потенциалы компонентов, которые вполне определены в любой точке массы природой и состоянием массы;  $W^1 \dots W^n$  — потенциал силы тяжести, определяющий зависимость энергии массы от ее положения в гравитационном поле.

Гиббс [6] дает следующую формулировку уравнения (3): «... если некоторая жидкая масса находится в равновесии под влиянием тяготения и имеет во всех свои частях одни и те же независимо изменяющиеся компоненты, то внутренние потенциалы для каждого из этих компонентов в данном уровне постоянны и равномерно уменьшаются с возрастанием высоты, причем разность значения внутренних потенциалов любого компонента для двух различных условий равна работе, произведенной

силой тяжести, когда единица вещества попадает с более высокого уровня на более низкий». Вследствие изменения внутреннего химического потенциала состав раствора после установления равновесия должен быть различен на разной высоте.

На основании условий равновесия (1), (2), (3) может быть выведено следующее уравнение изменения концентрации какого-либо компонента раствора с высотой:

$$\left(\frac{dN_i}{dh}\right)_{T,\text{равн}} = \frac{(\bar{V}_i \cdot \rho - M_i)g}{\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_i}\right)_{T,P,h,N_j}} - \sum_j \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_j}\right)_{T,P,h,N_{j-1}} \cdot \frac{dN_j}{dh}, \quad (4)$$

где  $N_i$  — мольная доля растворенного вещества;  $\bar{V}_i$  — парциальный мольный объем растворенного вещества;  $M_i$  — молекулярный вес растворенного вещества;  $\rho$  — плотность раствора;  $\mu_i$  — химический потенциал растворенного вещества.

У идеальных растворов  $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_i}\right)_{T,P}$  равно  $\frac{RT}{N_i}$ ,

в этом случае уравнение (4) для бинарных растворов принимает следующий вид:

$$\left(\frac{dN_i}{dh}\right)_{T,\text{равн}} = \frac{N_i(\bar{V}_i \cdot \rho - M_i)g}{RT}. \quad (5)$$

*Основные допущения при расчетах.* Для термодинамического расчета гравитационного разделения гомогенной массы расплава необходимо выбрать компоненты. Это требует определенных знаний независимо от изменяющихся составных частей системы в данном процессе. Определить их можно было бы исходя из строения силикатных расплавов, но, к сожалению, их структура мало изучена и известна лишь в самых общих чертах. В настоящей работе в основу расчетов положено представление об образовании в силикатных расплавах групп, отвечающих по составу кристаллизующимся из них фазам [1, 4]. Считая, что при гравитационном разделении перенос вещества расплава происходит в виде таких групп, состав независимых компонентов можно принимать равным составу кристаллических фаз в выбранной системе.

Имеющиеся в настоящее время данные по физико-химическим свойствам силикатных расплавов крайне скудны и недостаточны для проводимых расчетов. В связи с этим был сделан ряд допущений, основанных прежде всего на аддитивности некоторых свойств расплавов. Так, при отсутствии точных данных, плотности и мольные объемы расплавов рассчитывались по правилу аддитивности по сумме плотностей и мольных объемов составляющих окислов. Парциальные объемы компонентов принимались равными их мольным объемам. Судя по результатам многих экспериментов, это не должно приводить к значительным ошибкам. Отклонение измеренных плотностей и мольных объемов от вычисленных значений составляет в среднем 2—3% [3, 11, 13].

Зависимости  $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_i}\right)_{P,T}$  для каждого компонента считаются идеальными и, следовательно, равными  $\frac{RT}{N_i}$ . Влиянием компонентов на химические потенциалы каждого из них пренебрегаем. Оценить ошибку при допущении  $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_i}\right)_{P,T} = \frac{RT}{N_i}$  невозможно, но для расчетов важно то, что это не изменит знака процесса, так как производная  $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_i}\right)_{T,P}$  положительна.

Изменение плотностей и мольных объемов расплавов с давлением не учитывается. Такое допущение оказывается возможным благодаря сравнительно небольшой сжимаемости силикатных соединений даже при весьма высоких давлениях. Так, сжимаемость силикатных стекол при температурах 300—400° и давлении 30 000 атм [3] в среднем составляет 5—6%.

Поскольку в уравнении (4) значения плотностей входят в виде разности между плотностью раствора и плотностью его компонентов, ошибка при пренебрежении влиянием давления может быть значительно уменьшена.

По нашему мнению, характер сделанных допущений позволяет правильно оценить тенденцию и порядок процесса.

*Гравитационные равновесия в расплавах систем диопсид — анортит — кремнезем и диопсид — лейцит — кремнезем.* Решение для трехкомпонентной системы находилось геометрическим путем на пересечении двух поверхностей (рис. 1). Каждая из них построена при помощи двухкомпонентных сечений  $A - (B, C)$  и  $B - (A, C)$  соответственно. Очевидно, пересечение таких поверхностей и является той линией, которая характеризует равновесное изменение состава трехкомпонентного расплава при переходе с одного гравитационного уровня на другой.

Использование двух поверхностей является достаточным, поскольку изменение состава трехкомпонентной системы при  $N_1 + N_2 + N_3 = 1$  вполне описывается изменением концентрации двух компонентов.

Построенные таким путем линии гравитационных равновесий для систем диопсид — анортит — альбит и диопсид — лейцит — кремнезем спроектированы на плоскость концентрационного треугольника (толстые линии на рис. 2, 3).

При построении положение системы фиксировалось в пространстве, но поскольку влияние давления на плотности и мольные объемы расплавов не учитывается, любая из эквипотенциальных линий может быть принята за исходную с определенным значением  $h$ . При дальнейших рассуждениях рассматриваются значения  $h$  для глубин, не более 100 км от поверхности Земли.

В обеих рассчитанных системах установление в расплавах гравитационного равновесия приводит к дифференциации их вещества по высоте, общей тенденцией которой является обогащение верхних частей расплава  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  и нижних частей расплава  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  (рис. 3, 4). Распределение некоторых окислов носит двойственный характер. Так  $\left(\frac{\partial N_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{\partial h}\right)_{\text{равн}}$

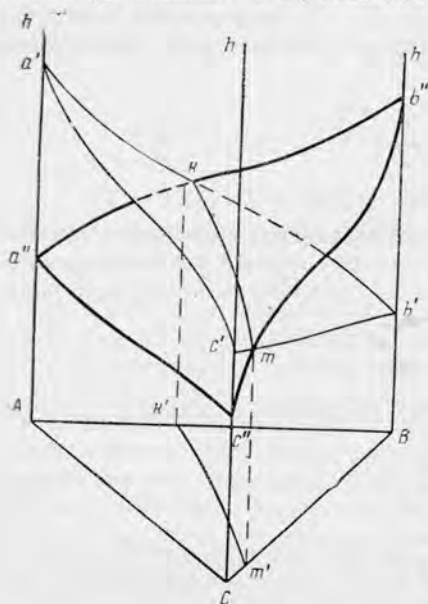


Рис. 1. Геометрическое нахождение линии гравитационного равновесия для трехкомпонентной системы

$ABC$  — плоскость концентрационного треугольника;  $abc$  — поверхность, касательная к которой, проведенная в плоскости  $Aa' - (B, C)$ , представляет значения  $\frac{\partial N_A}{\partial h}$  для двухкомпонентных систем  $A - (B, C)$ ;  $a''a''c''$  — поверхность, касательная к которой, проведенная в плоскости  $Ba'' - (A, C)$ , представляет значения  $\frac{\partial N_B}{\partial h}$  в двухкомпонентных системах  $B - (A, C)$ .  $h$  — высота в гравитационном поле (в км);  $km$  — линия гравитационного равновесия для трехкомпонентной системы  $ABC$ ;  $k'm'$  — проекция ее на плоскость концентрационного треугольника

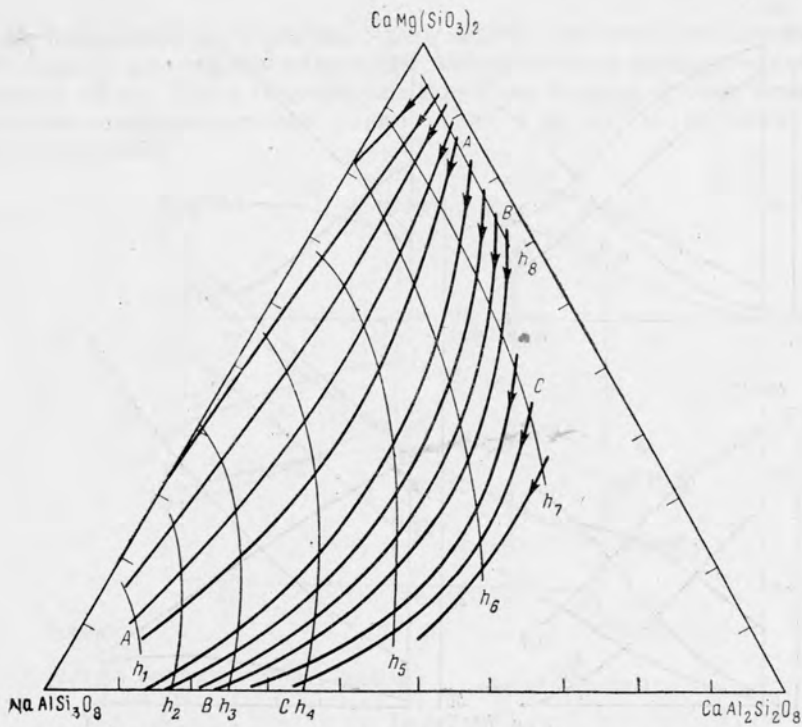


Рис. 2. Гравитационные равновесия в расплавах системы диопсид — анортит — альбит,  $T = 1500^\circ$

Жирные линии — равновесные изменения составов расплавов при переходе от нижних к верхним эквипотенциальным гравитационным уровням ( $h_8 \rightarrow h_1$ ); тонкие линии — эквипотенциальные гравитационные уровни, проведенные через 20 км

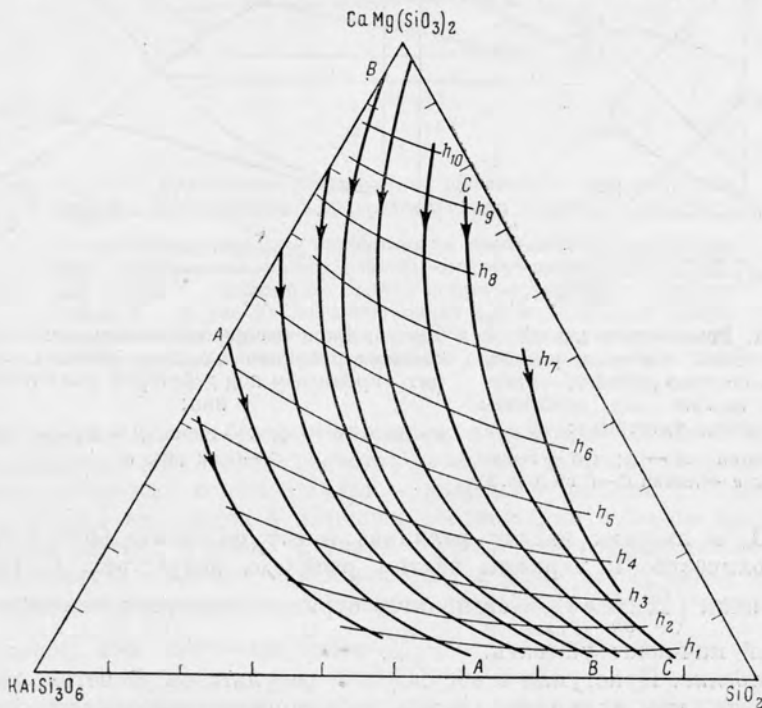


Рис. 3. Гравитационные равновесия в расплавах системы диопсид — лейцит — кремнезем,  $T = 1500^\circ$

Обозначения те же, что и на рис. 2

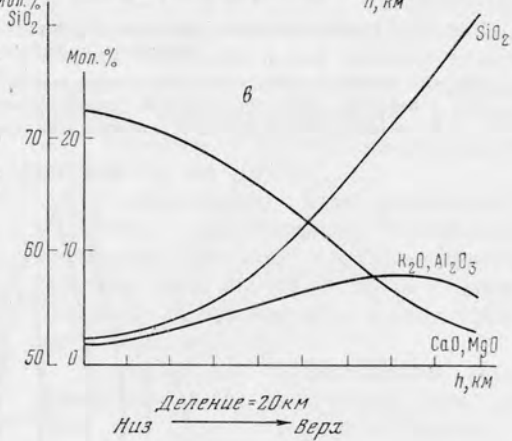
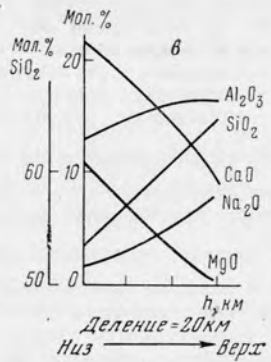
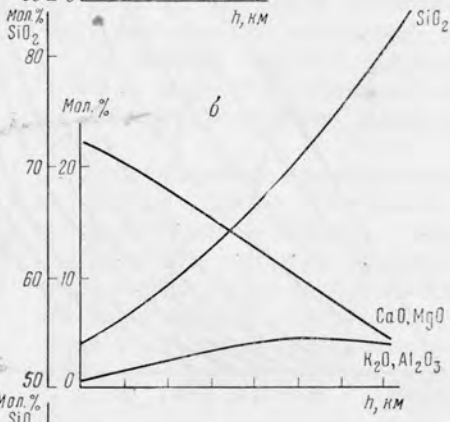
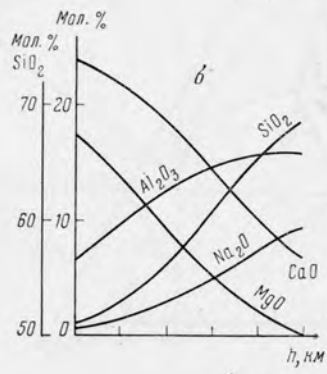
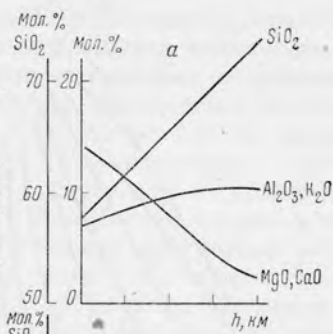
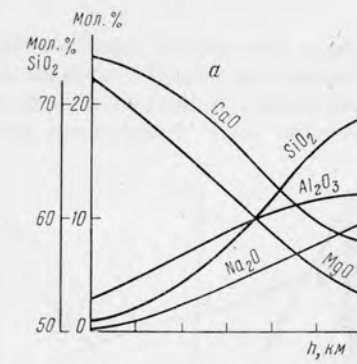


Рис. 4. Равновесное изменение химических составов расплавов в системе диопсид — анортит — альбит под действием поля тяготения:  
 а — линия А — А; б — линия В — В; в — линия С — С на (рис. 2)

Рис. 5. Равновесное изменение химических составов расплавов в системе диопсид — лейцит — кремнезем под действием поля тяготения:  
 а — линия А — А; б — линия В — В; в — линия С — С на рис. 3.

для  $Al_2O_3$  в нижних частях расплава имеет положительное значение, и его количество к верхним частям расплава возрастает. В какой-то момент знак  $\left(\frac{\partial N_{Al_2O_3}}{\partial h}\right)_{равн}$  становится отрицательным и количество  $Al_2O_3$  с высотой начинает убывать.

*Обсуждение.* Приступая к обсуждению результатов расчетов, хотелось бы отметить, что их прямой целью не является доказательство какой-либо определенной петрологической гипотезы. Это всего лишь попытка,

в меру возможностей расчетов, дать одностороннюю количественную оценку одной из возможных причин магматической дифференциации. В настоящее время, когда отсутствуют подобные оценки других вероятных механизмов дифференциации, такая позиция будет, по-видимому, наиболее объективной.

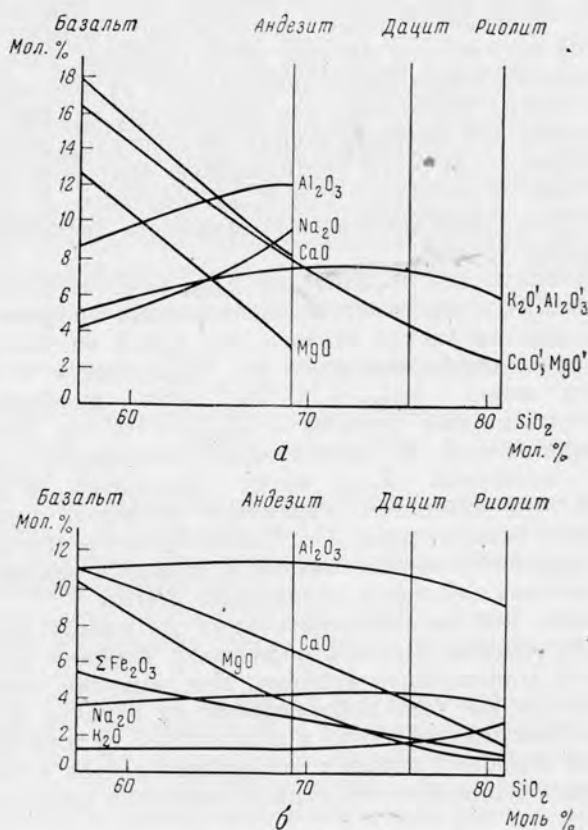


Рис. 6. Сравнение результатов расчетов с общим ходом кривых вариационной диаграммы серии базальт — риолит:

а — результаты расчетов, нанесенные на вариационную диаграмму; MgO... — данные для системы диопсид—анортит—альбит (линия В—В, рис. 2); MgO'... — данные для системы лейцит — кремнезем — диопсид (линия В — В, рис. 3). Совпадение линий K<sub>2</sub>O' и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>', CaO' и MgO' объясняется тем, что эти окислы входят в состав только одного компонента; б — вариационная диаграмма для серии базальт—риолит [12]

Для сравнения с общей тенденцией изменения составов магм при дифференциации результаты расчетов нанесены на статистическую вариационную диаграмму серии базальт — андезит — риолит [3]. Как видно из рис. 6, они находятся в хорошем соответствии с ходом кривых для природных систем. В обоих случаях с увеличением содержания кремнезема количество щелочей увеличивается, а количество окиси магния и окиси кальция уменьшается. Обращает на себя внимание совпадение таких деталей, как изменение знака  $\left(\frac{\partial N_{Al_2O_3}}{\partial N_{SiO_2}}\right)_{равн}$ . По данным и расчета,

и вариационной диаграммы с возрастанием содержания SiO<sub>2</sub> знак этой производной в какой-то момент становится отрицательным, то есть количест-

во  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с увеличением  $\text{SiO}_2$  начинает уменьшаться. Такая же тенденция к смене знака производной намечается по расчетам и у  $\text{K}_2\text{O}$  в расплавах со значительным содержанием кремнезема.

Таким образом, рассчитанное равновесное изменение составов расплавов в гравитационном поле не противоречит общей закономерности эволюции составов магм при дифференциации. При переходе от низких гравитационных уровней к более высоким оно оказывается аналогичной переходу от основных к кислым магматическим породам.

Степень гравитационного разделения зависит от «растянутости» системы в поле тяготения. Поскольку нас интересуют вполне определенные продукты магматической дифференциации, по-видимому, необходимо определить требующуюся для этого вертикальную протяженность расплава. В дальнейшем она обозначается как  $h_{\text{дифф}}$ . Значение  $h_{\text{дифф}}$  может быть одним из критериев, определяющих возможность дифференциации магмы гравитационным путем.

Если использовать для определения  $h_{\text{дифф}}$  равновесное изменение количества кремнезема с высотой, то на основании графиков (рис. 4, 5) в грубом приближении можно считать, что сухой силикатный расплав при  $T = 1500^\circ$  для дифференциации на базальтовый и андезитовый составы должен иметь  $h_{\text{дифф}} = 60$  км, для дифференциации на базальтовый и риолитовый составы —  $h_{\text{дифф}} = 100$  км, для дифференциации на андезитовый и риолитовый составы —  $h_{\text{дифф}} = 40$  км. Получающиеся масштабы  $h_{\text{дифф}}$  могут показаться огромными, но надо помнить о приближенном характере расчетов, которые позволяют оценить лишь порядок процесса. С этой точки зрения для нас важно лишь то, что  $h_{\text{дифф}}$  оказывается близкой к размерам земной коры и тем глубинам, на которых мыслится зарождение магмы.

В связи с этим уместно вспомнить один из редких случаев, когда по геофизическим данным удалось определить глубину залегания магматического очага Ключевского вулкана. Как известно, этот очаг, мощностью около 25—35 км, был зафиксирован на глубине 50—70 км [7]. Очевидно магма, заполняющая очаг и подводящий вулканический канал, в этом и в других подобных случаях должна находиться в благоприятных условиях для дифференциации гомогенного расплава гравитационным путем.

Экстраполируя результаты расчетов, проведенных для сухих систем, к условиям существования магм можно ожидать меньших значений  $h_{\text{дифф}}$ . Остановимся вначале на следствиях, непосредственно вытекающих из уравнения (4). Одним из факторов, уменьшающих  $h_{\text{дифф}}$ , должна быть более низкая температура магм, которая оценивается геологами в среднем около 800—1000°. По уравнению (5)  $\left(\frac{dN_i}{dh}\right)_{T, \text{равн}}$  обратно пропорциональна температуре. Следовательно, сравнительно с расчетными данными, проведенными для 1500°, можно ожидать уменьшение  $h_{\text{дифф}}$  приблизительно в 1,5—2 раза.

Другим фактором, способствующим гравитационной дифференциации по уравнениям (4, 5), может быть понижение плотности расплава за счет растворения в нем летучих компонентов, имеющих небольшую парциальную плотность. В случае  $\rho < \rho_i$  это будет увеличивать разность  $(\rho - \rho_i)$  и, следовательно, усиливать гравитационное «оседание» таких компонентов. Так расчет, произведенный в системе  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{KAlSi}_3\text{O}_8$ , при соотношении их, равном единице, показывает увеличение  $\left(\frac{dN_i}{dh}\right)_{T, \text{равн}}$  для  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  при растворении 3% вес. воды приблизительно в 10 раз. В системе  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  растворение 3% (вес.) воды увеличивает значение  $\left(\frac{dN_i}{dh}\right)_{T, \text{равн}}$  для анортита приблизительно в 2,5 раза. Условия расчета соот-

ветствуют  $1200-1400^\circ$  и давлению  $P_{H_2O} = 3000-4000 \text{ атм.}$  Парциальный мольный объем воды принят равным  $36 \text{ см}^3$  [15].

Таким образом, экстраполируя результаты расчетов для систем диопсид — анортит — альбит и диопсид — лейцит — кремнезем при  $T^\circ = 1500$  на магму с температурой около  $800-1000^\circ$  и содержанием растворенной воды около 3% (вес.), в грубом приближении можно ожидать уменьшение рассчитанных значений  $h_{\text{дифф}}$  в 3—5 раз (за счет понижения температуры в 1,5—2 раза, за счет растворения летучих около 2—2,5 раз). Таким образом, получаем следующие предполагаемые значения  $h_{\text{дифф}}$ : базальт — риолит 30—20, базальт — андезит 20—12, андезит — риолит 12—8 км.

Роль летучих компонентов в процессах гравитационного разделения, конечно, не ограничивается общим понижением плотности расплава. К сожалению, оценить ее во всей полноте термодинамическими расчетами в настоящее время затруднительно, но, судя по приближенным расчетам Ферхугена [15] и Кеннеди [9] в системе альбит — вода, влияние их на гравитационное разделение расплавов может быть значительным. Получающееся значение

$\left(\frac{dN_i}{dh}\right)_{T, \text{равн}}$  для растворенной воды составляет около 1% на км. Это в 3—

10 раз больше значения  $\left(\frac{dN_i}{h}\right)_{T, \text{равн}}$  для компонентов сухих силикатных

расплавов. При установлении гравитационного равновесия верхние части альбитового расплава должны быть в значительной степени обогащены водой [9].

Кроме того, с растворением летучих компонентов в силикатных расплавах можно ожидать образование «легких» комплексов с небольшими парциальными плотностями. Это также должно способствовать дифференциации магм гравитационным путем.

По-видимому, даже не имея точных данных, можно считать роль летучих компонентов в процессах гравитационного разделения положительной.

Из того, что известно, о диффузии в сухих силикатных расплавах, со всей определенностью можно считать установление гравитационного равновесия весьма медленным процессом. Растворение летучих соединений в магме, безусловно, увеличит диффузионную способность ее компонентов. Косвенным доказательством этого может быть уменьшение вязкости силикатных расплавов даже при растворении незначительных количеств воды. Но, по-видимому, и при наличии летучих компонентов установление гравитационного равновесия в расплавах километровых протяженностей должно потребовать большого времени.

Вполне возможно, что равновесное гравитационное состояние магмы даже для геологических временных масштабов может быть лишь пределом, к которому она стремится. Очевидно, в этом случае время станет одним из параметров состояния системы, как в любом кинетическом процессе.

Рассмотрим с этих позиций эволюцию составов лав вулканов, дифференциация магм которых, по предположениям А. Н. Заварицкого и других советских петрографов [7, 8, 10], обусловлена в основном гравитационным эффектом. Возьмем для примера вулкан Камчатки Шивелуч, подробно изученный А. А. Меняйловым [10].

Вулкан Шивелуч имеет три основные фазы извержения плиоценового, четвертичного и послеледникового возраста и характеризуется андезитово-базальтовым составом лав. Петрохимический анализ продуктов его извержения показывает, что состав лав во время каждой фазы изменяется от более кислых к более основным составам. Это вполне соответствует представлениям о вариациях состава магмы по высоте очага при дифференциации гравитационным путем.

С другой стороны, каждая последующая фаза извержения, появляющаяся после длительных периодов покоя, длящихся целые геологические эпохи, характеризуется появлением более кислых дифференциатов. Такое поокисление составов извержений со временем может быть объяснено указанной выше медленностью установления гравитационного равновесия, так как в этом случае от фазы к фазе состав верхних частей магматического очага, за счет которых происходит извержение, стремясь к равновесию, должен становиться в каждой своей точке все более кислым.

Таким образом, с позиции гравитационной гипотезы изменение составов лав при фазовом извержении от кислых разностей к основным может быть связано с вертикальным распределением компонентов магмы в поле тяготения, а общее поокисление лав во времени от фазы к фазе — стремлением системы к равновесию. Во всех этих процессах вода, как и другие летучие компоненты, должна, по-видимому, играть какую-то особую роль. Это следует из большой подвижности и высокой химической активности воды в силикатных расплавах при перераспределении гранитного и базальтового материалов [12].

Разобранный пример может служить одной из идеальных схем, мыслимой для изменения состава интрузирующих фаз, когда дифференциация питающего магматического очага большой вертикальной протяженности происходит только под влиянием поля тяготения.

Если масса расплава, уходящего из очага, будет весьма большой и это приведет к резкому нарушению процесса дифференциации, то будет возможен целый ряд других вариантов в изменении состава фаз во времени. В частности, возможен случай, когда состав расплавов от фазы к фазе становится более основным. Разбор всех возможных вариантов требует специального анализа, и поэтому в данной статье не рассматривается.

## ВЫВОДЫ

По нашему мнению, тенденция и порядок процесса, получающиеся по проведенным приближенным расчетам, позволяют считать поле тяготения одной из вероятных причин магматической дифференциации. Ввиду отсутствия количественной оценки других возможных путей магматической дифференциации в настоящее время трудно сказать, может ли поле тяготения быть одним из основных факторов дифференциации магм в гомогенном состоянии или его роль в этих процессах второстепенна. Очевидно только одно, что для дифференциации магм только под влиянием гравитационных сил требуется значительная вертикальная протяженность расплава. Этот процесс с образованием конечных продуктов дифференциации немислим в небольших телах.

Автор весьма благодарен Н. И. Хитарову, А. Б. Слуцкому и А. А. Ярошевскому за их ценные указания и критику данной работы.

*Институт геохимии и аналитической химии  
им. В. И. Вернадского АН СССР*

## Л и т е р а т у р а

1. Августиник А. И. К вопросу образования кристаллической фазы из силикатного расплава. В кн.: «Стеклообразное состояние». Изд-во АН СССР, 1960.
2. Б а р т Т. Ф. Состав и эволюция магмы южной части срединного Атлантического хребта. В кн.: «Физико-химические проблемы формирования горных пород и руд». Изд-во АН СССР, 1961.

3. Берч Фр., Шерер Дж., Спайсер Г. Справочник для геологов по физическим константам. Изд-во иностр. лит-ры, 1949.
4. Ботвинкиц О. К. Физическая химия силикатов. Промстройиздат, 1955.
5. Виноградов А. П. О происхождении вещества земной коры.— *Геохимия*, 1961, № 1.
6. Гиббс Дж. В. Термодинамические работы. Гос. изд-во технико-теорет. лит.-ры. М.—Л., 1950.
7. Горшков Г. С. Некоторые вопросы теории вулканологии.— *Изв. АН СССР, серия геол.*, 1958, № 11.
8. Заварицкий А. Н. Введение в петрохимию. Изд-во АН СССР, 1944.
9. Кеннеди Дж. О роли воды в магме. В кн.: «Земная кора». Изд-во иностр. лит-ры, 1957.
10. Меньяйлов А. А. Вулкан Шивелуч — его геологическое строение, состав и извержения.— *Труды Лаб. вулканологии АН СССР*, 1955, вып. 9.
11. Попель С. И., Есин О. А. Значение удельных весов и парциальных мольных объемов в силикатных расплавах.— *ЖНХ*, 1956, 29, 651.
12. Хитаров Н. И. Вопросы петрогенеза в свете экспериментальных данных.— *Геохимия*, 1958, № 6.
13. Bockris J. O. U., Tomplinson Y. W., White I. Z. The Structure of the Liquid Silicates.—*Trans. Faraday Soc.*, 1956, 52.
14. Bruver Leo. The equilibrium distribution of the Elements in the Earth gravitational field.— *J. Geology*, 1951, 59, N 5.
15. Verhoogen J. Termodinamic of magmatic gas phas.— Univ. California, Publ. Los Ageles, 1949.i

*Е. А. Любимова*

## ИСТОЧНИКИ ВНУТРИПЛАНЕТНОГО ТЕПЛА

В 1927 г. академик В. И. Вернадский [3] отмечал, что «... В обычном представлении геологов термический режим нашей планеты представляется так: с одной стороны, она получает энергию Солнца, космическую; с другой стороны, она обладает извечным огромным запасом энергии, постепенно медленно теряемым, связанным с эпохой образования планеты». В то время казалось, что нет «никаких путей для учета всего запаса этой космической энергии Земли, что источник энергии, видимо, неисчерпаем и учет его для научной текущей работы не нужен».

В. И. Вернадский решительно возражал против этой точки зрения [3], стр. 521).

В настоящее время, когда ставится вопрос об использовании глубинного тепла Земли, учет внутренней энергии планеты приобретает интерес. Стимулирующую роль сыграли в этом новые представления об относительно холодном первоначальном состоянии Земли, которые сейчас разрабатываются различными представителями науки о Земле.

В нашей стране эти идеи, начиная с В. И. Вернадского, довольно последовательно развивались А. П. Соколовым [24], О. Ю. Шмидтом [27], А. П. Кратом [10], А. П. Виноградовым [4], Б. Ю. Левиным [11]<sup>1</sup>. Эти идеи побуждали к поискам и исследованию различных внутренних процессов, ведущих к выделению тепла и расчету условий, при которых такие процессы осуществляются. Наглядным примером являются многочисленные исследования термической истории Земли на основе эффекта естественной радиоактивности, проведенные в последние годы Урри [46], Юри [45], Е. А. Любимовой [13, 14, 39], Джекобсом и Алланом [35], Мак-Дональдом [33], Рингвудом [42], Б. Ю. Левиным, С. В. Маевой [12]. Сейчас рассмотрен целый набор различных моделей распределения радиоактивных элементов в Земле, удовлетворяющих наблюдаемому тепловому потоку, возрасту Земли, термодинамическим соотношениям. Показано, что выбор исходных данных в пределах разумных соотношений может быть сделан так, что на основании радиоактивного источника тепла могут быть объяснены не только основные черты, но и детали строения и развития Земли и ее оболочек (Jeffreys [36], Виноградов, Любимова, Джекобс; Белоусов [2]). Каждая конкретная модель позволяет оценить общую энергию, которая могла быть генерирована внутри планеты за счет радиоактивности.

Оценки величины этой энергии, выделенной радиоактивными элементами за все время существования Земли, приведены в табл. 1. Согласно этим данным, полная энергия радиоактивного распада, выделившаяся

<sup>1</sup> За рубежом подобные представления развивались Латимером [38], Юри [45].

Тепло, генерированное в Земле за все время ее существования

Автор	Модель	Предлагаемый возраст Земли, $10^9$ лет	Суммарная радиогенная энергия, $10^{38}$ эрг	Литературный источник и год	Рассматриваемые элементы
Урри . . . . .		3	2,3	1949 [43]	Земля в целом
Войткевич . . . . .		5	1,9	1961 [5]	Земля в целом
		6	3,7		
Виноградов . . . . .		4,5	1,1—1,5	1960 [4]	Оболочка Земли
Юри . . . . .		4,5	0,6	1952 [45]	Оболочка Земли
Любимова . . . . .	A	4,0	1,6		
		4,5	2,2	1958 [15]	Земля в целом
		5,0	2,8		
		6,0	5,4		
	C	4,5	2,4		
Мак-Дональд . . . . .	14	4,5	1,4	1959 [43]	Земля в целом
Левин, Маева . . . . .		4,5	1,2—1,5	1961 [12]	Земля в целом

за 4,5-10 лет, должна составлять величину порядка  $(1-2) \cdot 10^{38}$  эрг. Любопытно заметить, что теплосодержание планеты, находящейся при температуре плавления (для оболочки — по Аффену [44]; для ядра — по Симону [43]), было бы равным около  $3 \cdot 10^{38}$  эрг. Эта цифра лимитирует в какой-то степени содержание радиоактивных элементов в Земле и возраст Земли.

Принтегрированная по времени потеря тепла за счет теплопроводности за все время эволюции Земли должна составить величину около  $3,4 \cdot 10^{37}$  эрг. Поскольку эта цифра меньше величины генерации тепла, то должно было происходить накопление тепла в недрах и вековой их разогрев под влиянием радиоактивных источников тепла.

Рассмотрение различных моделей распределения радиоактивности по глубине позволяет в какой-то мере предсказать возможные варианты тепловой истории Земли, не противоречащие сумме знаний о ее строении и, возможно, отобрать наилучший из них на сегодняшний день по сходимости с другими независимыми данными.

Из табл. 1 видно, что если допустить возраст Земли, равным 6 млрд. лет, как это соответствует новым данным Э. К. Герлинга [6] для пород подкорового вещества, то это повлечет за собой слишком сильное уменьшение общего содержания радиоактивных элементов в Земле. Иначе полная суммарная генерация тепла превысит теплосодержание планеты при плавлении.

Выяснение роли радиоактивности связано с гипотетическим вопросом о химическом составе Земли. Этим в значительной степени обусловлены разногласия авторов в оценке роли радиоактивности в тепловом балансе планет. Чаще всего используется представление о единстве метеоритного состава и состава Земли. Приняв это допущение за основу, А. П. Виноградов недавно провел детальное рассмотрение химической эволюции Земли и привел ряд аргументов в пользу тождественности состава метеоритов и Земли. Рингвуд [41] и Мак-Дональд [40], опираясь на полуэмпирическое уравнение состояния для вещества оболочки Земли, пришли к выводу о том, что по составу и упругим свойствам вещество оболочки ближе всего подходит к метеоритам типа хондритов. Юри и Дю Фрезн [28], однако, высказывают сомнение в том, что состав Солнца, метеоритов

и Земли одинаков. По их мнению, существуют достаточные указания на то, что отношения обилий некоторых элементов на Солнце, особенно хрома, железа, никеля, не согласуются с соответствующими отношениями для метеоритов и Земли. Гаст [32] считает, что содержание калия в Земле должно быть значительно ниже, чем это предполагают большинство авторов. По Юри, особенно низким оно должно быть на Луне.

Существуют, однако, возражения Камерона [9], считающего, что на первоначальных стадиях образования не было различий в обилии указанных элементов в метеоритах, Солнце и Земле; они возникли лишь на последующих стадиях эволюции этих тел в результате различия физических процессов эволюции каждого из этих тел, приводящих к соответствующему разделению элементов.

Вопрос о химическом составе маэтин Земли и Земли в целом остается еще не вполне ясным. Сейчас только начаты поиски его решения. Так, Хьюз и Макквин [34], В. Н. Жарков и В. А. Калинин [7] предприняли попытку установить уравнение состояния габбро и дунита до давлений в сотни тысяч атмосфер с помощью экспериментальной ударной адиабаты. В. Н. Жарков и В. А. Калинин показали, что ни габбро, ни дунит не удовлетворяют геофизическим данным, характеризующим нижний слой оболочки Земли.

Эксперименты, проводимые Л. В. Альтшулером, К. К. Крупниковым [1] и другими над распространением ударных волн в железе, и исследования уравнения состояния для железа в области высоких давлений оказались больше в согласии с предположением о железном ядре Земли с небольшой примесью других элементов, а не силикатном ядре, переходящем в металлическую фазу. В связи с уточнением химического состава Земли и планет будет уточняться и роль радиоактивности в их тепловом режиме.

Недавно были высказаны предположения о необходимости учета в тепловом балансе Земли и планет ряда факторов, не принимавшихся ранее во внимание. Эти факторы касаются в основном анализа первоначального состояния Земли, образовавшейся в процессе аккумуляции межпланетного вещества. Такой процесс образования Земли сейчас считается предпочтительным. Некоторое значение мог иметь эффект «потухшей радиоактивности». Сейчас известны 27 радиоактивных изотопов, например  $Al^{26}$ ,  $Be^{10}$ ,  $Np^{237}$ ,  $Fe^{60}$ ,  $Cl^{36}$ , периоды полураспада которых составляют  $10^6$ — $10^8$  лет, то есть значительно меньше возраста Земли. В результате такого короткого периода жизни они называются иногда, «короткоживущими» изотопами, в отличие от естественной радиоактивности долгоживущих U, Th, K.

В настоящее время короткоживущие изотопы распались до неизмеримо малых количеств. Выделение энергии при их распаде могло играть роль на ранней стадии развития Земли, но, по-видимому, было столь быстрым, что не могло вызвать расплавление всей Земли. Проведенное нами сопоставление скорости генерации тепла этими изотопами со скоростью роста Земли показывает, что подобный вывод нельзя сделать на основании имеющихся данных. Эти две скорости изображены на рис. 1, где ось времени взята общей, то есть допускается совпадение момента нуклеосинтеза и начала формирования Земли. В этом случае эффект короткоживущих изотопов был бы максимален. На самом деле совпадение этих двух моментов крайне мало вероятно. По оценке Курода [37], основанной на различии в отношении обилий изотопов ксенона в метеоритах и атмосфере Земли, интервал времени между окончанием нуклеосинтеза и началом формирования Земли должен быть не менее  $0,5 \cdot 10^8$  лет. За это время короткоживущие изотопы должны были фактически распастись. Но, если все же допустить максимальный эффект короткоживущих изотопов, то он должен был сводиться к следующему.

Как видно из рис. 1, распад короткоживущих изотопов происходил гораздо быстрее, чем рост планет (на рис. 1 данные о выделении тепла короткоживущими изотопами заимствованы из статьи Фиша, Гоулса и Андерса [31], кривые темпа роста планет взяты по данным Сафронова [23], который провел детальное рассмотрение механизма формирования планет). За период  $0,2 \cdot 10^8$  лет большинство этих изотопов распалось, тогда как зародыш планеты Земли, а также, по-видимому, Марса, Венеры и Луны, вырос только до размеров сотой или даже тысячной доли ее массы. Следовательно, только для зародышей малого размера можно ожидать воздействия «потухшей радиоактивности». В результате центральные части планетных зародышей — «планетезималей» — могли пройти стадию расплавления.

Как показали расчеты радиоактивного разогрева астероидов [16], в телах астероидных размеров тепло не могло накапливаться и быстро излучалось в пространстве. Разогреваться могли лишь сердцевины наиболее крупных астероидных тел. Выпадая на Землю и другие планеты, «планетезимали» должны были приносить на себе следы расплавления. Но в целом Земля не успела расплавиться за короткий период активности короткоживущих изотопов.

Некоторые авторы считают, что причиной первоначально расплавленного состояния Земли могло быть выделение гравитационной энергии в процессе формирования планет из дисперсной среды [25, 38, 47]. Эти авторы считают, что огромная величина потенциальной гравитационной энергии указывает на высокую первоначальную температуру Земли. Для объекта массы  $M$  радиуса  $R$  гравитационная потенциальная энергия определяется формулой:

$$W = -\frac{3}{5} \frac{GM^2}{R}.$$

Согласно расчету Бэка [26], при учете неравномерного распределения плотности по глубине  $W = 2,5 \cdot 10^{39}$  эрг. Эта энергия эквивалентна огромному количеству тепла, равному 9000 кал/г, но это еще не значит, как считает Верхуген [47], что вся она выделилась в виде тепла при образовании Земли. При рассмотрении расхода этой энергии удобно исходить из представления, что существовала разность потенциальных энергий между какими-то мысленно выделенными последовательными системами конфигураций частиц, уплотняющихся в планету. Некоторая доля этой разности постепенно переходила в кинетическую энергию удара частиц,

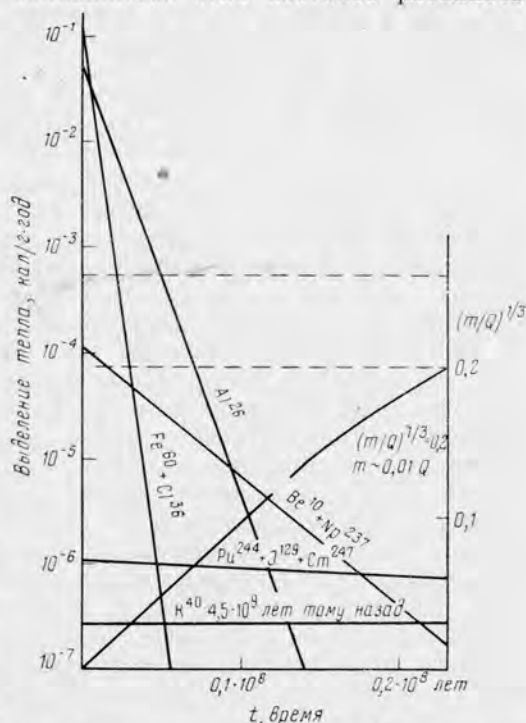


Рис. 1. Сравнение скорости выделения тепла короткоживущими изотопами и скорости роста планеты Земли:

$m$  — масса растущей планеты;  $Q$  — современная масса Земли; штриховая линия показывает энергию, необходимую для поднятия температуры до  $3000^\circ$

выпадающих на поверхность растущей Земли. Рассмотрение физического процесса аккумуляции частиц привело астронома В. С. Сафронова [23] к выводу, что огромная энергия, которую приносили с собой ударявшиеся о поверхность Земли частицы, должна была быстро переизлучаться в пространство. Этот процесс не мог привести к нагреванию Земли до температуры плавления. Сафронов показал, что частицы, формировавшие Землю, были довольно крупными, и атмосфера вокруг первичной Земли была прозрачной для излучения.

Австралийский геохимик Рингвуд [42] пытался недавно воскресить гипотезу о наличии первоначальной тяжелой окислительной атмосферы у Земли, состоящей из  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и составлявшей около  $\frac{1}{5}$  всей ее массы. Такая атмосфера не могла быть прозрачной и должна была затруднить переизлучение тепловой энергии в пространство и приводить к сильному разогреву в процессе аккумуляции Земли. Рингвуд почти без всякого обоснования предлагает довольно искусственные механизмы диссипации этой атмосферы на ранних этапах существования Земли. Среди них: интенсивное излучение Солнца в прошлом, высокая скорость вращения Земли и магнитногидродинамические явления.

Против наличия в прошлом тяжелой атмосферы у Земли А. П. Виноградов выдвигает убедительные возражения ([4], стр. 5). Он указывает, что пары воды, находящиеся в такой атмосфере, «создали бы давление, исчисляемое сотнями атмосфер. Дымы, подобные  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$  и особенно  $\text{CO}_2$ , создали бы парциальное давление в десятки атмосфер... Породы Земли, находящиеся в равновесии с этими количествами воды и химическими парами и газами, должны были бы растворить значительные их количества. Между тем изверженные породы содержат меньше 1%  $\text{H}_2\text{O}$ ... Различные минералы горных пород должны были бы изменить свой состав из-за действия активных газов, с которыми они были в равновесии. Осадочные породы в древнем архее должны были бы одновременно накопиться в количестве, не меньшем, чем количество осадочных пород всех геологических периодов вместе взятых. В частности, среди осадочных пород этого начального периода жизни Земли должны были бы отложиться огромные количества карбонатов и т. д. Наконец, в составе современной атмосферы должны были бы сохраниться огромные количества инертных газов  $\text{Ne}$ ,  $\text{He}$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{Kr}$ ,  $\text{Xe}$ , а также  $\text{H}_2$  космического происхождения от „первичной“ атмосферы и т. д. Но ничего этого нет» [4].

В результате критического анализа гипотезы полной диссипации первичной атмосферы Земли астрофизики И. С. Шкловский [26] и В. А. Крат [10] приходят к выводу, что нет никаких физических оснований для оправдания диссипации в таких масштабах. Величина возможного нагревания Земли в процессе ее формирования под действием ударов частиц, адиабатического сжатия и выделения радиоактивного тепла за этот период, продолжавшийся около  $2 \cdot 10^8$  лет, была рассчитана В. С. Сафроновым [23] и Е. А. Любимовой [14]. Было показано, что максимальная температура в центре Земли могла достигать лишь  $1000^\circ$ , то есть значительно ниже температуры плавления вещества при соответствующих давлениях.

Если Земля образовалась как твердое тело, характеризующееся модулями упругости порядка  $K = 3 \cdot 10^{12}$  *дин/см<sup>2</sup>*,  $\mu = 1 \cdot 10^{12}$  *дин/см<sup>2</sup>*, то часть потенциальной гравитационной энергии должна была пойти на осуществление упругой деформации внутренних слоев Земли под действием давления нарастающих снаружи слоев. Можно показать, что упругая энергия самогравитирующего земного шара определяется огромной величиной, составляющей значительную долю вышеприведенного значения потенциальной энергии [26]. Недавно Кук и Ирдли [30] обратили внимание на то, что химическая энергия связи всех веществ, составляющих Землю, тоже должна исчисляться величиной порядка  $10^{39}$  *эрг*, сравнимой с  $W$ . Это получается, если принять средний атомный вес, равным

30, а среднее значение для прочности химических связей  $6,3 \text{ эв}$ , что не представляется абсурдным. Эти авторы указывают, что минимальное значение энергии, связанной с фазовыми переходами, определяется величиной  $10^{37} \text{ эрг}$ . Эти примеры свидетельствуют, что далеко не вся энергия, выделяющаяся при конденсации планет, обязана была превращаться в тепловую. Что касается упругой энергии земного шара, то уместно заметить, что она должна постепенно релаксировать вследствие неидеальной упругости Земли и превращаться в конечном счете в тепло. Но это процесс достаточно медленный и может быть рассмотрен как дополнительный физико-механический источник накопления внутреннего тепла планет, имеющий совсем иную природу, чем химические и радиоактивные источники тепла.

Рассмотрим вопрос о выделении тепла за счет приливного трения. Простой подсчет, сделанный Зотовым [8] показал, что вековое изменение продолжительности суток за время жизни Земли с 4 до 24 часов приводит к уменьшению энергии вращения с  $107 \cdot 10^{37}$  до  $3 \cdot 10^{36} \text{ эрг}$ . Разность энергий составляет  $104 \cdot 10^{36} \text{ эрг}$ . При удалении Луны от Земли должно было потратиться  $13,5 \cdot 10^{36} \text{ эрг}$ . Остаток  $9 \cdot 10^{37} \text{ эрг}$  должен был каким-то образом поглотиться внутри Земли. Е. Н. Люстих и В. А. Магницкий [18] указали, что замедление вращения Земли идет в основном за счет приливного трения в морях и лишь небольшая доля этой энергии может быть поглощена твердой оболочкой Земли за счет отклонения от идеальной упругости. Рускол [21] связала вопрос о выделении энергии в процессе приливного трения с общим вопросом о приливной эволюции системы Земля — Луна, образовавшейся в едином процессе аккумуляции материи. При этом она использовала данные Н. Н. Парийского и его сотрудников [19], которые экспериментально установили существование угла запаздывания наблюдаемого прилива по отношению к статическому, который имел бы место для идеально упругой Земли. Рускол показала, что интегральное выделение энергии за счет приливного трения за весь период существования системы Земля — Луна должен определяться величиной  $3,6 \cdot 10^{37} \text{ эрг}$ . Это, примерно, на порядок меньше общей генерации тепла за счет радиоактивности. Эффект приливного трения мог сыграть некоторую роль в тепловой эволюции верхней мантии Земли, если бы выделение тепла за счет приливного трения происходило не во всей оболочке, а только в локальных слоях, где отклонение от идеальной упругости наиболее велико.

Периодические нерегулярности вращения Земли, по-видимому, не могут дать заметного вклада в энергетический баланс твердой Земли, так как они связаны с перераспределением момента количества движения между твердой Землей и атмосферой [20].

Наиболее реальным источником тепла, помимо радиоактивности, можно считать энергию гравитационной дифференциации вещества мантии Земли. Если считать, что ядро Земли железное, то оно должно было, видимо, образоваться путем гравитационной дифференциации.

Люстих [17], Юри [45], Крат [10] подсчитали, что при перестройке Земли из более или менее однородной силикатно-металлической смеси в современную Землю с железным ядром, имеющую более устойчивое состояние равновесия, должна была выделиться следующая доля гравитационной энергии:  $1,5 \cdot 10^{38} \text{ эрг}$  по расчету Люстиха;  $2 \cdot 10^{38} \text{ эрг}$  по Юри и  $5 \cdot 10^{38} \text{ эрг}$  по Крату.

Рингвуд [42] считает, что процесс гравитационной перестройки Земли с выделением железного ядра произошел катастрофически и осуществлялся путем конвективного переворота. При этом энергия гравитационной дифференциации, выделившаяся мгновенно, по его мнению, была достаточной для расплавления Земли. Однако если перевести эту гравитационную энергию  $\Delta W = 1,5 - 2 \cdot 10^{38} \text{ эрг}$  в показатель температур, то

окажется, что

$$T \cong \frac{\Delta W}{M \cdot C} = 1900 - 2600^\circ,$$

где  $M$  масса Земли —  $6 \cdot 10^{27}$  и  $C$  — теплоемкость —  $0,3$  CGS.

Так как температура плавления в нижней части оболочки определяется значением  $5000^\circ$ , то убеждаемся, что вывод Рингвуда о полном расплавлении земного шара в процессе катастрофической дифференциации не состоятелен. Если бы эта энергия выделилась только в объеме земного ядра, то ее было бы достаточно для расплавления ядра, на что уже справедливо указывал Юри.

Множество геологических данных указывает на то, что процесс гравитационной дифференциации происходит и в верхних слоях оболочки, не закончился до сих пор и является одним из основных механизмов современной тектонической деятельности (Белоусов [2]). Е. М. Рудич [22] на примере развития переходной зоны от океана к континенту в районе Охотского моря, Японии и Курило-Камчатской островной дуги показал, что дифференциация должна захватывать глубины, во всяком случае, вплоть до уровня распространения глубоководных землетрясений, то есть до  $600-700$  км верхней мантии.

А. П. Виноградов [4] рассчитал мощность мантии, которая необходима для концентрации отдельных элементов в земной коре. Он приходит к выводу, что в процессе дифференциации вещества, создающего земную кору, должны безусловно участвовать зоны В и С и, возможно, даже нижняя часть мантии — зона D. Он указывает также, что если бы земная кора наращивалась равномерно в течение  $5 \cdot 10^9$  лет, то годичный прирост составил бы  $1 \cdot 10^{-3}$  см.

Считая, что процесс дифференциации не был мгновенным, в каком-то приближении можно считать, что выделение тепла за счет дифференциации происходило как при равномерно распределенных источниках с интенсивностью

$$q = \frac{\Delta W}{m \cdot t} \frac{\text{кал}}{\text{г} \cdot \text{сек}},$$

где  $\Delta W$  полная энергия гравитационной дифференциации,  $m$  — масса того объема, где происходит этот процесс,  $t$  — время процесса. Если  $m$  масса оболочки;  $\Delta W = 1,5 \cdot 10^{38}$  эрг;  $t = 5 \cdot 10^9$  лет, то  $q = 10^{-14} \frac{\text{кал}}{\text{г} \cdot \text{сек}}$ , что сравнимо с радиоактивной генерацией тепла.

Таким образом, установление геофизическими методами химического состава ядра должно существенно сказаться на выводе об источниках глубинного тепла. На рис. 2 мы приводим кривые распределения температуры, обусловленной только радиоактивностью U, Th, K для модели Земли с силикатным ядром (эта модель определяет максимальную температуру в Земле) и для модели с железным ядром (эта модель определяет минимальную температуру). Если в модели с железным ядром учитывать выделение тепла за счет гравитационной дифференциации, как было указано выше, то температуру Земли следует повысить в среднем на  $2000^\circ$ , тогда она приблизится к верхней кривой максимальной темпе-

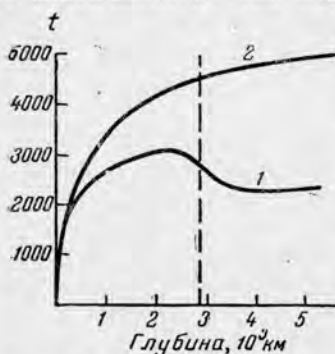


Рис. 2. Распределение температуры в Земле в настоящий момент времени за счет радиоактивности (кривая 1) для модели Земли, содержащей железное ядро (кривая 2) — для модели с силикатным ядром

ратуры. Рассмотренные данные приводят к выводу о медленности процессов выделения тепла внутри Земли, приводивших к постепенному накоплению тепла в недрах планеты и медленному их разогреванию. Согласно имеющимся на сегодняшний день данным, ведущая роль принадлежит радиоактивным источникам тепла.

*Институт физики Земли АН СССР*

### Л и т е р а т у р а

1. Альтшулер Л. В., Крупников К. К., Лебедев В. Н., Жучихин В. И., Бражник М. И. Динамическая сжимаемость и уравнение состояния железа при высоких давлениях.— ЖЭТФ, 1958, № 4.
2. Белоусов В. В. Развитие Земли и тектогенез.— Сов. геология, 1960, № 7.
3. Вернадский В. И. О рассеянии химических элементов.— Избр. соч., т. I. Изд-во АН СССР, 1954.
4. Виноградов А. П. Химическая эволюция Земли. Изд-во АН СССР, 1959.
5. Войткевич Г. Б. Проблемы радиогеологии. Госгеолтехиздат, 1961.
6. Герлинг Э. К., Шуколюков Ю. А., Кольцова Т. В., Матвеева И. И., Яковлева С. З. Определение возраста основных пород по К — Аг-методу.— Геохимия, 1962, № 11.
7. Жарков В. Н., Калинин В. А. Уравнение состояния габбро и дунита при высоких давлениях.— Изв. АН СССР, серия геофиз., 1962, № 3.
8. Зотов П. П. Приливное трение как источник внутреннего тепла Земли.— Природа, 1960, № 3.
9. Камерон А. Г. Замечания об образовании солнечной системы с точки зрения нуклеогенезиса.— Вопросы космогонии, 1960, 7.
10. Крат В. А. О происхождении Земли.— Вопросы космогонии, 1960, 7.
11. Левин Б. Ю. Некоторые вопросы развития строения и состава Земли.— Изв. АН СССР, серия геофиз., 1953, № 4.
12. Левин Б. Ю., Маева С. В. О термической истории Земли.— Изв. АН СССР, серия геофиз., 1960, 2.
13. Любимова Е. А. Влияние радиоактивного распада на тепловой режим Земли.— Изв. АН СССР, серия геофиз., 1952, 2.
14. Любимова Е. А. О нагревании земных недр в процессе образования Земли.— Изв. АН СССР, серия геофиз., 1955, № 5.
15. Любимова Е. А. Об источниках внутреннего тепла Земли.— Вопросы космогонии, 8, 1962.
16. Любимова Е. А., Старкова А. Г. О радиоактивном разогреве крупных астероидов и структуры метеоритов.— Астроном. журн., 1957, № 5.
17. Люстих Е. Н. О возможности использования теории акад. О. Ю. Шмидта в геотектонике.— Докл. АН СССР, 1948, 69, № 8.
18. Люстих Е. Н., Магницкий В. А. Приливное трение как источник тепла Земли.— Природа, 1960, № 3.
19. Парийский Н. Н. Экспериментальное обнаружение запаздывания твердых приливов в теле Земли.— Астроном. журн., 1960, 37.
20. Парийский Н. Н., Берлянд О. С. Причины сезонных нерегулярностей вращения Земли.— Труды Геофиз. ин-та АН СССР, 1952, № 26.
21. Рускол Е. Л. Приливная эволюция системы Земля — Луна.— Изв. АН СССР, серия геофиз., 1963, № 2.
22. Рудич Е. М. Основные закономерности развития земной коры в переходной зоне от океана к континенту в районе Дальнего Востока. Автореф. канд. дисс., 1962.
23. Сафронов В. С. О первоначальной температуре Земли.— Изв. АН СССР, серия геофиз., 1959, № 1.
24. Соколов А. П. О внутреннем состоянии Земли в связи с ее радиоактивностью.— Изв. Физ. ин-та, 1920, 1, вып. 4.
25. Фесенков В. Г. О ранней тепловой истории Земли.— Астроном. журн., 1957, 34, № 1.
26. Шкловский И. С. К вопросу о диссипации планетных атмосфер.— Докл. АН СССР, 1951, 76, № 2.
27. Шмидт О. Ю. Четыре лекции о теории происхождения Земли.— Изд-во АН СССР, 1950.
28. Юри Г., Дю-Фрезн Э. Распространенность элементов.— Вопросы космогонии, 1960, 7.
29. Векс А. Z. Energy requirements of an expanding Earth.— J. Geoph. Res., 1961, 66, N 5.
30. Cook M. A., Eardley A. Y. Energy requirements in terrestrial expansion.— J. Geoph. Res., 1961, 66, N 11.

31. Fish R. A., Gales G. G., Anders E. The record in the meteorites. III On the development of meteorites in asteroidal bodies.— *J. Astrophys.*, 1960, **132**, 243.
32. Gast P. W. Limitations on the composition of the upper mantle.— *J. Geoph. Res.*, 1960, **65**, N 4.
33. Gordon J. F., MacDonald. Calculations of the thermal history of the Earth.— *J. Geoph. Res.*, 1959, **64**, N 11.
34. Hughes D. S., McQueen R. C. Density of basic rocks at high pressures.— *Trans. Am. Geoph. Union*, 1958, **39**, N 5.
35. Jacobs J. A., Allan D. W. Temperature and heat flow from within the Earth.— *Trans. Roy. Soc. Can.* 1954, **48**, ser. III.
36. Jeffreys H. *The Earth*. Cambridge Univ. Press, 1958, 4th Ed.
37. Kuroda P. K. The time interval between nucleosynthesis and formation of the Earth.— *Geoch. et Cosmoch. Acta*, 1961, **24**, N 1/2.
38. Latimer W. M. Astrochemical problems in the formation of the Earth.— *Science*, 1950, N 112.
39. Lubimova H. A. Thermal History of the Earth with consideration of the variable thermal conductivity of its mantle.— *Geophys. Journ. RAS*, 1959, **1**, N 2.
40. MacDonald G. J. F. Chondrites and the chemical composition of the Earth.— *Researches in Geochemistry*. N. Y., 1959.
41. Ringwood A. E. Thermodynamics of the olivine spinel transition. *Geoch. et Cosmoch. Acta*, 1958, **15**, N 1/2, 195.
42. Ringwood A. E. Some aspects of the thermal evolution of the Earth.— *Geoch. et Cosmoch. Acta*, 1960, **20**, N 3/4.
43. Simon F. E. The melting of iron at high pressures.— *Nature*. 1953, **172**, 746.
44. Uffen R. Y. A method of estimating the melting point gradient in the Earth's mantle.— *Trans. Amer. Geoph. Union*, 1952, **33**, N 6.
45. Urey H. C. *The planets, their origin and development*. London, 1952.
46. Urry W. D. Significance of radioactivity in geophysics thermal history of the Earth.— *Trans. Am. Geoph. Union*, 1949, **30**.
47. Verhoogen Y. Temperature within the Earth.— *Science*, 1960, **25**, N 1.

В. И. Лебедев

## О РОЛИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ ПРИ МЕТАМОРФИЗМЕ

При изучении гранатов из разнообразных по степени метаморфизма и составу пород Северо-Западного Приладожья были установлены некоторые закономерности появления и состава этого минерала. Эти закономерности показывают, что сам факт появления граната, начиная с микросланцев — пород слабого метаморфизма — и, кончая гнейсами-мigmatитами, породами, прошедшими ультраметаморфизм, почти никак не связан со степенью и глубиной метаморфизма, но зато наблюдается определенная зависимость состава гранатов от степени и глубины метаморфизма пород. Зависимость между составом гранатов и составом пород наблюдается лишь для пород слабой степени метаморфизма и притом не касается элемента, определяющего появление граната в этих условиях, — марганца. Размышление над этими и некоторыми другими закономерностями (им будет посвящена отдельная статья) с целью выяснения причины образования граната как одного из типичных минус-минералов, генезис которых по современным представлениям [20] определяется высоким давлением, а также анализ литературных данных по этому вопросу, привели к некоторым выводам. Изложению их и посвящена настоящая статья.

В соответствии с законом объемов, причиной образования гранатов как и ряда других плотных или минус-минералов [14, 15] — кианита, жадеита, глаукофана, лавсонита вместо близких по составу кордиерита, силлиманита, нефелина и др., считаются высокие давления. Типичной породой, устойчивой лишь при особо высоком давлении вместо, например, существующего в обычных условиях оливинового габбро, считается эклогит, состоящий из существенно пиропового граната и широксена, богатого жадеитовым компонентом. В последние годы, кроме теоретических соображений, — закона объемов и принципа Лешателье — для доказательства того, что наиболее плотные минералы образуются в природе в результате действия высоких давлений, стали использоваться экспериментальные данные прямого синтеза гранатов, кианита и других плотных минералов.

В этом последнем плане наиболее характерна серия статей В. С. Соболева [5, 19, 20]. На основании сведений, приведенных в обзорной статье Роя и Татла [26] по работам Коэса — для алмандина ( $20\ 000\ \text{кг/см}^2$ ;  $600\text{--}900^\circ$ )<sup>1</sup> и пирона ( $30\ 000\ \text{кг/см}^2$ ,  $900^\circ$ ) и по работе Иодера — для алмандина ( $2000\text{--}3000\ \text{кг/см}^2$ ;  $800\text{--}850^\circ$ ), а также некоторых геологических соображений, В. С. Соболев делает вывод, что гранаты эклогитов алмандино-пиропового состава образовались в условиях  $15\ 000\text{--}17\ 000\ \text{кг/см}^2$  при  $700^\circ$  [5, 20]. Примерно такие же условия генезиса, по экспериментальным данным [22] принимаются для кианита ( $18\ 600\ \text{кг/см}^2$

<sup>1</sup> Условия образования минерала.

при 1000° и 21400 кг/см<sup>2</sup> при 1700°) вместо спилманита. Для образования жадеита принимаются 500° и 10 000 кг/см<sup>2</sup> и т. д.

В. С. Соболев обращает внимание на установленный [8, 21] Баклундом факт, «что эклогиты и другие родственные породы образовались на сравнительно небольших глубинах, в то время как метаморфозы на гораздо больших глубинах приводил к образованию гиперстеновых кристаллических сланцев», а также на мнение Иодера, что «... с давления нужно снять покров его мистического могущества и признать за ним лишь малую роль. Температура и состав являются наиболее важными переменными для метаморфизма горных пород». Учтя эти соображения и приведя данные о возникновении жадеитов среди серпентинитов в результате метасоматических процессов, В. С. Соболев все же решительно возражает против появившихся сомнений (Д. С. Коржинского и Иодера) об определяющей «роли особо высокого давления» [20] в образовании плотных минералов — жадеита, глаукофана, лавсонита, железисто-магнезиальных гранатов и особенно пирона.

Однако в использовании экспериментальных данных, как В. С. Соболевым (при определении роли давления), так и вообще встречаемом в литературе, в приложении к процессам минералообразования, нетрудно заметить весьма существенный порок. Он заключается в том, что условия температур и давлений, полученные в опыте, непосредственно переносятся на природные процессы. Но это означает, что в таком случае совершенно забывается основной закон всех самопроизвольно идущих процессов — закон уменьшения свободной энергии или роста ее энтропии, определяемые не только температурой и давлением.

Известно, что любой химический процесс определяется изобарно-изотермическим потенциалом  $\Delta Z$ , точнее изменением его знака [6, 12]. Поскольку  $\Delta Z = \Delta H - T \Delta S$  или  $\Delta Z = \Delta U - T \Delta S + P \Delta V$ , где  $\Delta H$  — разность энтальпий,  $\Delta S$  — разность энтропий,  $\Delta U$  — разность внутренних энергий,  $\Delta V$  — разность объемов исходных веществ и продуктов реакции,  $T$  — абсолютная температура и  $P$  — давление, и постольку из этих формул легко видеть, что далеко не безразлично, из каких продуктов, обладающих определенными  $\Delta H^\circ$  и  $S^\circ$ , синтезируется то или иное соединение. Например, далеко не безразлично, взят ли при синтезе граната  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  или  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , так как разность их  $\Delta H$  составляет 14,25 ккал. При использовании  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (поскольку разность энтропий кристаллических веществ невелика, равная обычно единицам малых калорий), необходимы значительно более низкие температуры для изменения знака  $\Delta Z$ , чем при использовании  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Если взять гидрат глинозема, что обычно и делается, то в случае получения безводного продукта реакции, хотя бы того же граната, температура должна быть еще более высокая, особенно если давление осуществляется парами воды. Давление при этом, ввиду того, что разности объемов для различных кристаллических веществ невелики, вносит лишь небольшую поправку (см. ниже).

Для подтверждения достоверности этого обратимся к данным по синтезу того же граната. Коэс, впервые синтезировавший все природные гранаты при давлениях паров воды в пределах от 10 000 до 30 000 кг/см<sup>2</sup>, для альмандина приводит 10 000 кг/см<sup>2</sup> и 900° (по Рою и Татлу [26] со ссылкой на Коэса 20 000 кг/см<sup>2</sup>; 600—900°), а для андрадита 20 000 кг/см<sup>2</sup> и 900°. Исходными продуктами для альмандина были каолин,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , для андрадита — волластонит,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{FeCl}_3$  [23]. Иодер получил тот же альмандин уже при давлении паров воды 2000 кг/см<sup>2</sup> и 830° и изучил кривую равновесия реакции:

5 альмандин  $\rightleftharpoons$  2 Fe-кордиерит + 5 фаялит + герцинит;  
до давления 10 200 кг/см<sup>2</sup> при 1030°. При этом исходными продуктами были стекло ( $n = 1,662$ ), полученное из смеси дигидрата оксалата железа,

$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ — стекла (опыт проводился в течение двух часов) [30, 26]. Андрадит же Эйлером и Хельнером [24] был получен под давлением  $1000 \text{ кг/см}^2$  при  $600^\circ$  из породы, состоящей на 60% из щелочных полевых шпатов, 35% хлорита, остальное приходилось на долю «аксессуарных» минералов.

Известно, что кианит — сравнительно простое соединение — получается из пирофиллита при давлении  $14\,500 \text{ кг/см}^2$  и  $700^\circ$  [25], а из каолина +  $\text{Al}(\text{OH})_3$  — при  $20\,000 \text{ кг/см}^2$  и  $900^\circ$  [23, 22].

Если говорить о влиянии исходного состава на образование тех или иных соединений вообще, то иллюстраций можно привести довольно много. Например, из системы состава  $3\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{SiO}_2$ , отвечающего пиропу, при давлении  $143 \text{ кг/см}^2$  в течение 128 часов при температуре  $650^\circ$  из девитрита (стекла, предварительно выдержанного при  $1080^\circ$  в течение трех дней, и состоявшего из кордиерита, энстатита и стекла) образуется энстатит + кордиерит + форстерит + стекло, а при том же давлении и экспозиции и температуре  $660^\circ$  из стекла — форстерит + кордиерит + тальк + стекло. Или при давлении  $1070 \text{ кг/см}^2$  и температуре  $670^\circ$  из стекла того же состава в течение 167 часов образуется кордиерит + клинохлор + тальк, а из смеси, состоящей из периклаза, кварца и корунда, образуется в течение тех же 167 часов антофиллит + форстерит + корунд, а в течение 266 часов к этим минералам прибавляется кордиерит [27].

Ясно, что причиной столь различных давлений, при которых синтезировались гранаты, являлось главным образом различие в исходных продуктах.

Если к этому теперь добавить, что андрадит и гроссуляр, по Коэсу, требующие  $20\,000 \text{ кг/см}^2$ , были как новообразования обнаружены: первый в ассоциации с волластонитом, шпинелью и геденбергитом в насадке мартеновской печи, а второй — в корродированном огнеупорном кирпиче электроречи [17], то есть образовались вообще без повышенных давлений. Следовательно, можно присоединиться к мнению Иодера, что давление играет малую роль, и отметить, что не только неудачи первой попытки синтеза гранатов привели Иодера к такому заключению, как полагает В. С. Соболев [20], но и расчеты влияния давления на свободную энергию [27], на что, по-видимому, не обратил внимание В. С. Соболев.

В природе исходные формы соединений, из которых образуются гранаты, равно как и другие минералы с большой плотностью, в различных случаях различны, но всегда значительно отличаются от условий эксперимента. Реакции же, которые при этом осуществляются, далеко не всегда тождественны и приводят к образованию не только одного граната или дистена или другого плотного минерала, что обычно для эксперимента, но и ряда других соединений, в том числе неплотных, а иногда и вообще не фиксирующихся в системе в виде минерала. Кроме того, в природе на породу, претерпевающую метаморфизм, воздействуют не только температуры и давление, но и растворы, в которых многие элементы находятся в ионизированном состоянии, то есть на высоком энергетическом уровне. Да и сама вода находится частично в диссоциированном состоянии, обнаруживая к тому же кислую или щелочную реакцию, вследствие содержания в различных соотношениях анионов  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$  и катионов  $\text{Na}^{1+}$ ,  $\text{K}^{1+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и др.

Поэтому для того чтобы выяснить условия образования того или иного плотного минерала вместо соответствующего неплотного, необходимо рассчитать значение  $\Delta Z$  целых парагенетических ассоциаций с тем и другим соединением. Однако провести такой расчет, скажем, путем сложения всех  $\Delta H^\circ$  и  $S^\circ$  конечных продуктов реакции и вычитания всех  $\Delta H^\circ$  и  $S^\circ$  исходных ее веществ, да еще с учетом влияния температуры и давления

(то есть с учетом  $\Delta C_p$  и  $\Delta C_v$ ) с последующей подстановкой в соответствующие формулы, дело крайне сложное. Но именно только  $\Delta Z$  и определяет ход реакции, а не только  $T$  и  $P$  вместе или отдельно взятые.

Вместе с тем  $T$  и  $P$  влияют на ход реакции, и, главное, в какой-то мере определяют устойчивость того или иного соединения, находящуюся в зависимости от энергии его решетки.

В чем же состоит влияние  $T$  и  $P$  на устойчивость соединения. Известно, что энергия решетки тесно связана с энтальпией  $H$  (теплосодержанием) или внутренней ее энергией  $E$ . Сами же эти величины являются функцией:

$$H = \int_0^T C_p dT, \quad E = \int_0^T C_v dT,$$

где  $C_p$  и  $C_v$  теплоемкости соответственно при постоянных давлениях и объемах.

При увеличении температуры возрастают колебательные движения ( $C_p$  или  $C_v$ ) составных частей решетки — ионов, комплексных ионов, атомов, молекул и т. п. и возрастает положительное значение  $H$  и  $E$ , противодействующее энергии решетки, как величине в отношении теплосодержания отрицательной. Нередко, вследствие усиливающихся колебательных движений, существующая укладка ионов, атомов, молекул становится неустойчивой и претерпевает перестройку — происходят полиморфные превращения. При этом объем решетки, а следовательно, и межатомные расстояния при неизменяющемся давлении увеличиваются, и решетка вновь оказывается устойчивой. Иногда это приводит к временному расплавлению, как в случае с ромбической серой, которая при быстром нагревании при  $112,8^\circ$  плавится, а затем превращается в моноклинную серу, плавящуюся при  $119^\circ$ . Однако дальнейшее возрастание температуры и увеличение колебательных движений приводит к превышению  $H$  — теплосодержания решетки — над ее энергией при конкретном распределении связей между молекулами или ионами и комплексными ионами и т. д. В результате решетка распадается на свои составляющие и фиксируется плавление, иногда только частичное (инконгруэнтное). Наступившее плавление останавливает дальнейшее увеличение  $H$  и, следовательно, уменьшение энергии решетки.

Если же одновременно с повышением температуры повышать давление, то в ряде случаев кристаллические решетки могут претерпевать дальнейшие полиморфные превращения, несмотря на рост колебательных движений — теплосодержания. Однако эти превращения должны быть такими, которые обеспечивали бы увеличение межатомных расстояний. Кристаллохимически такой процесс осуществляется тогда, когда происходит увеличение координационного числа. Последнее же связано с увеличением плотности. Если подобный процесс совершается, то, несмотря на рост температуры и колебательных движений, общая плотность вещества не уменьшается, а наоборот, возрастает, и объем уменьшается. Для иллюстрации напомним известный кванит-силлиманитовый парадокс [10, 12]. Эти две кристаллические решетки одинакового состава —  $Al_2SiO_5$  парадоксальны дважды. С одной стороны, кванит является более плотным, чем силлиманит, несмотря на то, что межатомные расстояния  $Al - O$  у обоих атомов  $Al$ , имеющих координационное число шесть, равное  $1,9 \text{ \AA}$ , значительно больше, чем для половины числа атомов  $Al$  у силлиманита, имеющих координационное число четыре —  $1,7 \text{ \AA}$ . С другой стороны, несмотря на большую плотность, стандартная энтальпия ( $-\Delta H^\circ$ ) (теплосодержание) кванита на  $6,2 \text{ ккал}$  больше, чем у силлиманита.

Отсюда следует, что роль давления состоит в возникновении кристаллических соединений с большим теплосодержанием и обладающим к тому же меньшим объемом. И совершенно прав Кларк [7], утверждающий,

что при фазовых превращениях силикатов «плавление ограничивает количество той тепловой энергии, которое может быть сообщено кристаллической решетке. Такого предела не существует для механической энергии, которая может использоваться при сжатии».

Отметим попутно, что изменение объема, связанное с образованием фаз «высокого давления», редко выражается величиной более  $0,5 \text{ см}^3/\text{г}\cdot\text{атом}$ . Например, уже приведенная реакция образования с одной стороны альмандина, а с другой — кордиерита, фаялита и герцинита имеет разность объемов в  $33,1 \text{ см}^3/\text{г}\cdot\text{моль}$  или всего около  $0,07 \text{ см}^3/\text{г}\cdot\text{атом}$ . Отсюда легко подсчитать, что эффект  $P\Delta V$  на  $1000 \text{ атм}$  ( $1 \text{ литр}\cdot\text{атм} = -24,21 \text{ кал}$ ) будет составлять примерно  $800 \text{ кал}/\text{г}\cdot\text{моль}$ , в то время как разница в энергиях связей ( $\Delta H^0$ ) различных соединений одних и тех же элементов или теплота кристаллизации выражается обычно в десятках килокалорий (например, теплота кристаллизации анортита из его стекла равна  $17,4 \text{ ккал}$ ).

Если давление определяет возможности возникновения кристаллических соединений с относительно большим теплосодержанием или меньшей энергией решетки, к тому же занимающих и меньший объем<sup>1</sup>, то следует ожидать, что аналогичный эффект может быть осуществлен и без прямого участия давления. Такой эффект можно ожидать особенно в тех случаях, когда идет не просто полиморфное превращение, а соединение образуется в ходе химической реакции и тем более для таких соединений, которые, как гранат, вообще не имеют полиморфных модификаций менее плотных, а эквивалентны сумме ряда других соединений по составу не менее сложных (альмандин эквивалентен кордиериту + фаялиту + герциниту; гроссуляр — гелениту + волластониту + анортиту и т. д.). Единственным условием этого должно быть соответствующее значение  $\Delta Z$  процесса, то есть возможность его уменьшения.

На основе гипотезы аккумуляции солнечной энергии кристаллическим веществом [1, 2, 3, 11, 12,] утверждается, что силикаты с алюминием, имеющим координационное число шесть, за счет связей Al—O, обладают большим запасом потенциальной энергии (или меньшим паем энергии решетки), чем с алюминием в четверной координации. Правда, это представление встречало возражения и даже высказывались противоположные суждения [18]. Теперь с иных, вышеизложенных термодинамических позиций можно вновь утверждать, что выводы гипотезы аккумуляции относительно энергетического состояния алюминия с различной координацией сохраняются.

На основе же этих выводов с учетом всего сказанного выше можно сделать следующее общее заключение.

В природе образование соединений с высокой плотностью — гранатов, дистена, жадеита, эпидота, — содержащих алюминий в шестерной координации, может происходить без воздействия особо высоких давлений, таких, как  $20\,000\text{—}30\,000 \text{ кг}/\text{см}^2$  (что равно статическим нагрузкам столба пород в  $75\text{—}110 \text{ км}$ , которые могут существовать лишь в области верхней мантии) по двум причинам.

1. Эти соединения образуются за счет других, которые уже имеют алюминий в координационном числе шесть<sup>2</sup> и энергетическое состояние которых (в смысле теплосодержания или потенциальной энергии связей алюминия с кислородом) отвечает более высокому уровню, чем у алюминия с координационным числом четыре.

<sup>1</sup> Для силикатов, содержащих глинозем, этот переход сопровождается превращением алюмосиликатов, в которых алюминий играет роль аналога кремния и обладает тетраэдрической координацией, в силикаты алюминия, то есть в силикаты, где алюминий играет роль катиона и обладает шестерной координацией.

<sup>2</sup> Экспериментальным доказательством можно считать получение граната за счет хлорита (см. выше Эйлер, Хельвер [24]).



двойными тетраэдрами  $\text{Si}_2\text{O}_7$ , ребра тригональной призмы которых имеют длину около 4—4,2 Å. Вследствие этих геометрических причин как одиночные  $\text{SiO}_4$  тетраэдры, так и их сочетания в цепочки, ленты и листы укладываются вокруг  $\text{Mg}^{2+}$  и ему близких по размеру катионов в решетки с плотностью более трех, образуя типичные минус-минералы — мепанократовые. Вследствие этих же размерных причин двойные тетраэдры  $\text{Si}_2\text{O}_7$  и их сочетания в цепочки, ленты и листы укладываются вокруг  $\text{Ca}^{2+}$  и ему близких по размерам катионов в решетки с плотностью менее трех, образуя типичные плюс-минералы — лейкократовые [2, 3]. Можно показать для ряда типичных случаев, что чем большее количество катионов с малым размером (относительно кремнекислородной основы) и чем более высокий заряд катионов, входящих в соединение, тем оказывается относительно более плотным соединение [14]. Последнее особенно важно подчеркнуть для алюминия. При вхождении алюминия как аналога кремния (с к.ч. 4) соединения всегда оказываются плюс-минералами, наоборот при вхождении его как аналога магния, то есть в качестве катиона (с к.ч. 6) с малым размером и большим зарядом соединения всегда оказываются минус-минералом, притом с наибольшей возможной плотностью<sup>1</sup>. Примером последнего и являются гранаты, дистен, жадеит, эпидот и др. Таким образом, в строении решеток не заложено непосредственное влияние ни температуры, ни давления, если последние не изменяют химическую роль элемента или хотя бы энергетическое состояние связей.

Что же касается косвенного влияния температуры и давления, то хотя и считается, что они воздействуют диаметрально противоположно, но их эффективность не вполне обратно эквивалентна. Влияние температуры состоит в изменении (в соединениях) эффективного размера ионов или атомов, быстро растущего с температурой за счет их колебания, особенно для элементов с небольшим атомным весом. Это и приводит к полиморфии или даже к автоморфотропии; причем если атомный вес катиона больше атомного веса аниона, то это превращение сопровождается уменьшением координационного числа ( $\text{CsCl}$  с к.ч. 8 превращается в модификацию со структурой типа  $\text{NaCl}$ , т. е. к.ч. 6). Увеличение давления, по-видимому, снижает эффективные размеры атомов, и, вероятно, это влияние больше у атомов с меньшим атомным весом. В результате также происходит явления полиморфии и автоморфотропии и, в частности, с увеличением координационного числа, если атомный вес катиона больше атомного веса аниона. Однако влияние температурной единицы градуса и единицы давления атмосферы далеко не равнозначны, особенно для кристаллического вещества. Первое определяется  $RT$  и количеством степеней свободы движения атомов, зависящих от характера связи и других причин, где  $R$  величина постоянная, равная 1,986 кал. Второе —  $P\Delta V$ , где  $\Delta V$  действительное изменение объема, для кристаллических тел весьма незначительное (см. выше).

Таково влияние температуры и давлений на соединения постоянного состава. Что же касается их действия на соединения переменного состава, то здесь, пожалуй, действие давления более эффективно, чем температуры. Воздействие повышающейся температуры на два элемента, играющих одинаковую роль в решетке (в случае, если катион меньшего размера имеет и меньший атомный вес, что обычно и наблюдается), приводит к выравниванию их эффективных размеров и, следовательно, к расширению взаимного замещения. Примером такого явления могут служить  $\text{K} - \text{Na}$ -полевые шпаты. Воздействие же на аналогичные два элемента повышающегося давления, наоборот, приводит к большему различию их эффективных размеров и

<sup>1</sup> Влияние координационного числа алюминия на плотность особенно показательно на примере кордиерита, структурного аналога берилла. В нем алюминий в сочетании с магнием и железом, находящимися в октаэдрическом окружении, занимает позиции бериллия и имеет к.ч. 4, и потому плотность кордиерита низка.

к сужению пределов взаимного замещения. Однако важным в последнем случае является соотношение атомных весов катионов с атомными весами анионов. Поскольку размеры последних, обычно имеющих и меньший атомный вес (как в случае с  $O^{1-}$ ), с ростом давления уменьшаются, то в случае сохранения координационного числа начинает проявляться большая избирательность и преимущество получают катионы меньшего размера. Поэтому, например гранаты, в условиях высоких давлений накапливают  $Mg^{2+}$ , — катион по сравнению с  $Ca^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  и  $Mn^{2+}$  наименьший. Кроме того, сама решетка граната такова, что она может реагировать на давление некоторым смещением центров атомов кислорода вокруг этих элементов, так как по существу координационное число их не 8, а  $4 + 4$  [13].

Итак, образование ряда плотных минералов в зоне метаморфизма — гранатов, кианита, жадеита и других — может происходить в довольно широком интервале температур и особенно давлений. Образование того или другого плотного минерала диктуется не столько давлением, сколько складывающимися значениями термодинамических потенциалов ( $\Delta Z$ ), определяемых прежде всего состоянием исходных веществ и действующих иногда растворов, и только во вторую очередь температурой и давлением. Давление способствует образованию плотных соединений, особенно содержащих алюминий с координационным числом шесть, поскольку оно обеспечивает полиморфные превращения с ростом теплосодержания, при котором наступает плавление при обычном давлении. В кристаллохимических законах строения кристаллического вещества не заложена необходимость воздействия давления для возникновения плотных соединений. Давление может, однако, способствовать или препятствовать вхождению катионов, имеющих различный размер, особенно в такие решетки, которые имеют возможность некоторого смещения центров атомов кислорода, как в случае гранатов [13].

Данные по условиям давлений, полученные при синтезе тех или иных плотных минералов, в частности граната, пирропа, кианита и других, равных давлениям, которые могут наблюдаться только в мантии, далеко не характеризуют условия их образования в зоне земной коры, особенно в верхней ее части, где протекают интенсивные процессы метаморфизма. Слишком высокие значения давлений, получаемые в эксперименте, объясняются резко иным вещественным составом, из которого синтезируется соединение как таковое, и действием в основном температуры, изменяющей знак термодинамического потенциала системы, в то время как в природе действуют растворы и идут сложные реакции обмена. В отношении экспериментальных данных о давлении, необходимом для синтеза определенных минералов, и действительных условий их образования в природе получается примерно та же коллизия, что и с экспериментальными данными по температурам плавления, скажем, кварца или корунда, равных соответственно  $1470$  и  $2050^\circ$ , которые в природе образуются (в том числе и из расплавов) при значительно более низких температурах, особенно из гидротермальных растворов.

*Ленинградский государственный университет*

### Л и т е р а т у р а

1. Белов Н. В. Геохимические аккумуляторы. — Труды Ин-та кристаллографии АН СССР, 1952, № 7.
2. Белов Н. В. Вторая глава кристаллохимии силикатов. — Ж. структурной химии, 1960, № 1.
3. Белов Н. В. Кристаллохимия силикатов с крупными катионами. — Чтения им. В. И. Вернадского, II. Изд-во АН СССР, 1961.
4. Белов Н. В., Лебедев В. И. Об источниках энергии геохимических процессов. — Природа, 1957, № 5.

5. Бобриневич А. П., Соболев В. С. Эклогитизация пироксеновых кристаллических сланцев архейского комплекса.— Записки Всес. мин. об-ва, 1957, № 1.
6. Киреев В. А. Курс физической химии. Госхимиздат, 1951.
7. Кларк С. П. Уравнения состояния и полиморфизм при высоких давлениях. В сб.: «Геохимические исследования». Изд-во иностр. лит-ры, 1961.
8. Коржинский Д. С. Факторы минеральных равновесий и минералогические фации глубинности.— Труды Ин-та геол. наук, петрограф. серия, 1946, вып. 12, № 5.
9. Лебедев В. И. К проблеме каолинового ядра.— Докл. АН СССР, 1946, 51.
10. Лебедев В. И. Минералогическое правило объемов и энергия химической связи.— Докл. АН СССР, 1948, 63, № 4.
11. Лебедев В. И. О возможности поглощения солнечной энергии кристаллическим веществом Земли.— Изв. АН СССР, серия геол., 1954, № 4.
12. Лебедев В. И. Основы энергетического анализа геохимических процессов. Изд. ЛГУ, 1957.
13. Лебедев В. И. Некоторые результаты изучения гранатов метаморфизованных основных пород и гнейсов Беломорья.— Вестник ЛГУ, 1959, № 18.
14. Лебедев В. И. О плюс- и минус-минералах с точки зрения закона объемов и принципов второй главы кристаллохимии силикатов.— Вестник ЛГУ, № 6, 1962.
15. Левинсон-Лессинг Ф. Ю. Исследования по теоретической петрографии.— Избр. труды, т. I. Изд-во АН СССР, 1949.
16. Москалева В. Н. Жадеититы Северного Прибалхашья.— Бюлл. научно-техн. информ., 1958, № 2 (14).
17. Спаян-хе. Устойчивые условия для образования граната и их практическое значение. Science Record, 1957, 1, № 3.
18. Соболев В. С. О значении координационного числа алюминия в силикатах.— Минер. сб. Львовск. геол. об-ва, 1947, № 1.
19. Соболев В. С. О роли давления при минералообразовании.— Минер. сб. Львовск. геол. об-ва, 1955, № 9.
20. Соболев В. С. О роли высоких давлений при метаморфизме.— Докл. сов. геологов на XXI сессии Междунар. геол. конгр. Проблема 14. Киев, 1960.
21. Backlund H. G. Zur genetischen Deutung der Eklogite.— Geol. Rundschau, Bd., 27 I. 1936.
22. Clark S. P., Robertson E. C., Birch F. Experimental determination of kyanite-sillimanite equilibrium relations of high temperatures and pressures.— Amer. J. Sci., 255, N 9.
23. Coes Z. High-pressure minerals.— J. Americ. Ceramic. Society, 1955, 38, N 8.
24. Euler R., Hellner E. Uber einen hidrotermal hergestellten Granat (Andradit).— Geochim. et Cosmochim. Acta, 1958, 13, N 2/3.
25. Griggs D. T., Kennedy G. C. A simple apparatus for high pressures and temperatures.— Amer. J. Sci. 1956, 254, N 12.
26. Roy R., Tuttle O. F. Investigations and hydrothermal conditions.— Physics and Chemistry of the Earth, 1956, 1.
27. Yoder H. S. The MgO — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — SiO<sub>2</sub> — H<sub>2</sub>O system and the related metamorphic facies.— Amer. J. Sci. Bowen volum, part two.
28. Yoder H. S. Almandite garnet stability range.— Amer. Miner. 1955, 40, N 3, 4.

*И. А. Петерсилье***ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО  
В ИЗВЕРЖЕННЫХ И МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ГОРНЫХ ПОРОДАХ  
КОЛЬСКОГО ПОЛУОСТРОВА**

Исследование органических веществ в изверженных и метаморфических горных породах до последнего времени почти не проводилось. С 1958 г. Кольский филиал АН СССР проводит исследование газов и битумов в изверженных и метаморфических породах Кольского полуострова, являющегося частью обширной территории распространения кристаллических пород, слагающих Балтийский щит, или Фенноскандию. Таким образом, возможность природного неорганического синтеза углеводородных газов и высокомолекулярных органических тел является одним из интереснейших вопросов естествознания.

В результате проведенных исследований было выяснено, что горные породы величайших в мире палеозойских щелочных массивов — Хибинского и Ловозерского — содержат большое количество углеводородных газов. Газы содержатся в межминеральных поровых каналах и микротрещинах, а также в полостях минералов.

Углеводородным газам Хибинского и Ловозерского массивов посвящена уже достаточно обширная литература [2—10], поэтому в данной работе приводятся только основные выводы, сделанные автором в результате исследования этих массивов, а также не публиковавшиеся ранее материалы.

Состав горючих газов, содержащихся в порах пород, полостях минералов и в свободной фазе в Хибинском и Ловозерском щелочных массивах, идентичен (рис. 1, 2, 3). Газы состоят на 70—90% из углеводородов и на 3—10% — из водорода. В составе углеводородных газов, кроме преобладающего метана, всегда фиксируется также присутствие его гомологов: этана, пропана, часто изо-бутана, н-бутана, редко паров пентана. Максимальное содержание углеводородов в газах свободной фазы составляет 76,09%, в газах, содержащихся в закрытых порах горных пород, — 243 см<sup>3</sup>/кг породы. Негорючие газы — азот + редкие газы — присутствуют обычно в небольших количествах (0,5—8%). По своему составу газы Хибинского и Ловозерского массивов не отличаются от природных газов газовых и газо-нефтяных месторождений.

Содержание газов в порах пород контролируется минеральным и химическим составом горных пород.

В результате изучения газовых включений в породообразующих минералах щелочных пород Хибинского массива были установлены их размеры, форма и основные типы. Вскрытие некоторых включений и анализ газов, полученных из чисто отобранных мономинеральных фракций нефелина, растворенного в кислоте, однозначно устанавливают состав и количество горючих газов в его полостях.

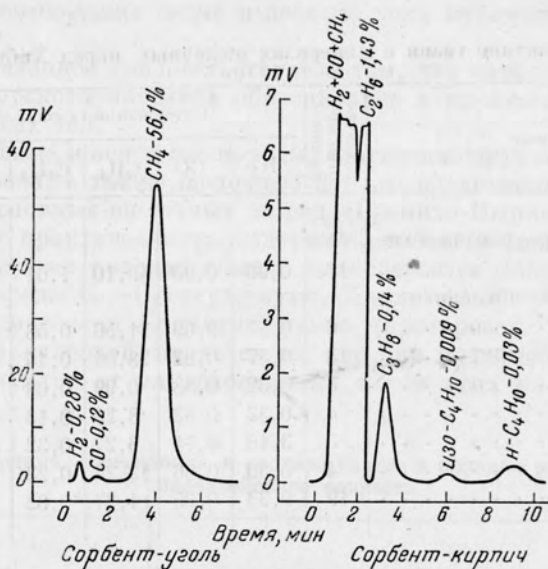


Рис. 1. Хроматограмма состава горючих газов свободной фазы, выделявшихся из скважины 261. Хибинский массив

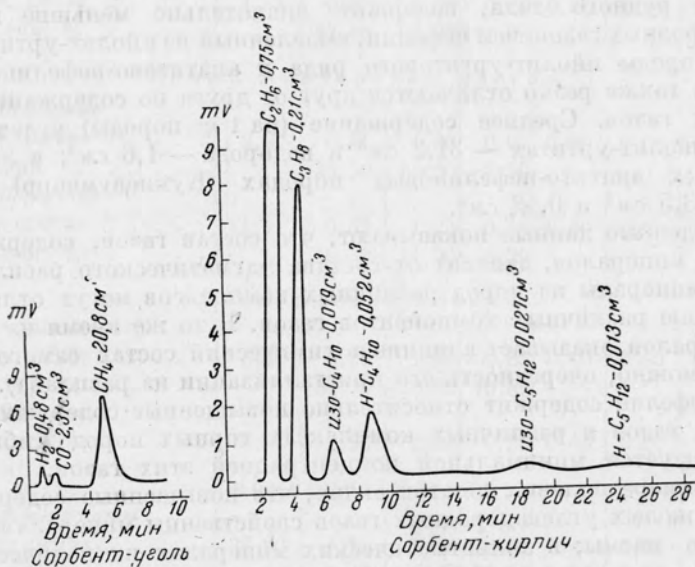


Рис. 2. Хроматограмма состава горючих газов, извлеченных из яшперита (содержание газов пересчитано в см<sup>3</sup>/кг породы). Хибинский массив

Содержание и состав газов в породообразующих минералах Хибинского массива, по данным анализа 69 образцов, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Среднее содержание газов в минералах щелочных пород Хибинского массива

Минерал	Количество образцов	Содержание газов, см <sup>3</sup> /кг породы						
		H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	CO <sub>2</sub>
Нефелин из ийолит-уртитов и хибинитов . . . . .	17	0,96	0,93	49,10	1,61	0,24	0,04	0,06
Нефелин из блоковой апатитовой породы . . . . .	6	0,57	0,69	11,50	0,58	0,23	0,03	0,08
Калиевый полевой шпат . . . . .	13	0,67	0,92	28,04	0,44	0,03	0,06	0,002
Альбит . . . . .	3	0,32	0,83	0,99	0,08	0,00	0,00	0,00
Эгирин . . . . .	4	0,32	0,83	8,23	0,13	0,07	0,00	0,02
Эвдиалит . . . . .	3	3,18	0,71	6,27	0,32	0,27	0,00	—
Сфен . . . . .	4	0,30	0,66	13,24	0,23	0,05	0,00	0,22
Апатит . . . . .	19	0,33	0,25	1,27	0,02	0,01	0,00	0,07

Из приведенных данных видно, что различные минералы щелочных пород Хибинского массива отличаются друг от друга по количеству заключенных в них газов. Максимальное количество углеводородных газов содержится в нефелине, минимальное — в апатите и эпимагматическом альбите. Нефелин, выделенный из пород апатитово-нефелинового рудного тела, содержит значительно меньшие количества углеводородных газов, чем нефелин, выделенный из ийолит-уртитов и хибинитов. Породы ийолит-уртитового ряда и апатитово-нефелинового рудного тела также резко отличаются друг от друга по содержанию углеводородных газов. Среднее содержание (на 1 кг породы) углеводородных газов в ийолит-уртитах — 31,2 см<sup>3</sup> и водорода — 1,6 см<sup>3</sup>; в линзовидно-полосчатых апатитово-нефелиновых породах (Кукисвумчорр) соответственно — 3,5 см<sup>3</sup> и 0,43 см<sup>3</sup>.

Приведенные данные показывают, что состав газов, содержащихся в полостях минералов, зависит от состава магматического расплава. Одни и те же минералы из пород различных комплексов могут отличаться по содержанию различных компонентов газов. В то же время на состав газов минералов оказывает влияние и химический состав самого минерала (или, возможно, очередность его кристаллизации из расплава). Так, например, нефелин содержит относительно повышенные содержания углеводородных газов в различных комплексах горных пород Хибин; апатит характеризуется минимальной концентрацией этих газов.

На примере полевых шпатов видно, что повышенные содержания метана и тяжелых углеводородных газов свойственны минералам, выделявшимся из магмы; в эпимагматических минералах их количество незначительно.

Сходство составов газов, содержащихся в полостях минералов, закрытых порах и в свободной фазе Ловозерского и Хибинского щелочных массивов, свидетельствует о единстве процессов их образования.

В молодых жильных породах и в зонах разломов, расщеливших массив, уже после его образования, углеводородные газы отсутствуют или содержатся в незначительных количествах.

Постмагматические процессы, изменяющие породы, также изменяют и их газовую фазу [10].

Во вмещающих Хибинский и Ловозерский массивы породах углеводородные газы отсутствуют, или присутствует только один метан в количествах, не превышающих сотые и десятые доли кубического сантиметра на 1 кг породы.

Все вышесказанное свидетельствует о том, что горючие газы Хибинского и Ловозерского массивов образовались в процессе формирования этих интрузивных тел.

Ультраосновные и основные породы, слагающие другие массивы Кольского полуострова, а также щелочные породы сравнительно мелких массивов ультраосновных-щелочных пород (Гремяха-Вырмес, Ковдорский, Африкандский) практически не содержат углеводородных газов. Содержание метана в этих породах обычно колеблется от 0,0 до 0,5 см<sup>3</sup>/кг породы, углеводороды C<sub>2</sub>—C<sub>4</sub> отсутствуют. Характерной особенностью щелочных пород массивов Гремяха-Вырмес (протерозой?), Ковдорского и Африкандского (палеозой) является то, что они по количеству и составу газов не отличаются от ультраосновных пород этих массивов (табл. 2).

Таблица 2

Сопоставление средних содержаний и состава газов в породах различных массивов палеозойского возраста

Порода	Газы							
	Сумма	H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	CO <sub>2</sub>
<b>Большой Ковдорский массив</b>								
<i>Ультраосновные</i>								
Содержание, см <sup>3</sup> /кг . . . . .	1,68	0,38	1,09	0,20	0,00	0,00	0,00	0,01
Состав, объемн. % . . . . .		22,60	64,90	11,90				0,60
<b>Малый Ковдорский массив</b>								
<i>Щелочные</i>								
Содержание, см <sup>3</sup> /кг . . . . .	2,00	0,61	1,30	0,07	0,00	0,00	0,00	0,02
Состав, объемн. % . . . . .		30,50	65,00	3,50				0,80
<i>Щелочные</i>								
Содержание, см <sup>3</sup> /кг . . . . .	1,71	0,33	1,23	0,14	0,00	0,00	0,00	0,01
Состав, объемн. % . . . . .		19,30	71,90	8,20				0,60
<b>Африкандский массив</b>								
<i>Ультраосновные</i>								
Содержание, см <sup>3</sup> /кг . . . . .	5,80	3,95	1,20	0,63	0,00	0,00	0,00	0,02
Состав, объемн. % . . . . .		68,10	20,69	10,86				0,35
<i>Щелочные</i>								
Содержание, см <sup>3</sup> /кг . . . . .	5,69	2,93	2,27	0,39	0,00	0,00	0,00	0,19
<b>Хибинский массив</b>								
<i>Йоолит-уртиты</i>								
Содержание, см <sup>3</sup> /кг . . . . .	33,90	1,18	1,40	30,39	0,68	0,13	0,03	0,09
Состав, объемн. % . . . . .		3,45	4,13	89,70	2,06	0,38	0,09	0,19
<b>Ловозерский массив</b>								
<i>Щелочные</i>								
Содержание, см <sup>3</sup> /кг . . . . .	18,49	2,01	0,78	14,50	0,68	0,46	0,02	0,04
Состав, объемн. % . . . . .		10,77	4,11	78,41	3,66	2,47	0,28	0,40

В нефелине, отобранном из щелочных пород Ковдорского массива, присутствуют небольшие количества метана, но более тяжелые углеводородные газы отсутствуют.

Среднее содержание газов в нефелине пегматоидных щелочных пород Хибинского и Африкандского (2 образца) массивов составляет (в  $\text{см}^3/\text{кг}$  породы):

	$\text{H}_2$	$\text{CO}$	$\text{CH}_4$	$\text{C}_2\text{H}_6$	$\text{C}_3\text{H}_8$
Хибинский массив . . . . .	0,96	0,93	49,10	1,01	0,24
Африкандский массив . . . . .	0,76	0,89	1,75	0,00	0,00

В газах, заключенных в нефелине щелочных пород вышеуказанных массивов, наблюдаются те же различия, что и в щелочных породах, их слагающих.

Близость газовой составляющей щелочных пород мелких ультраосновных-щелочных массивов к составу газов ультраосновных пород, в сопоставлении с другими геологическими и геохимическими факторами, позволила нам присоединиться к мнению некоторых исследователей [1], высказавших предположение, что эти породы обязаны своим происхождением метасоматозу ультраосновных пород.

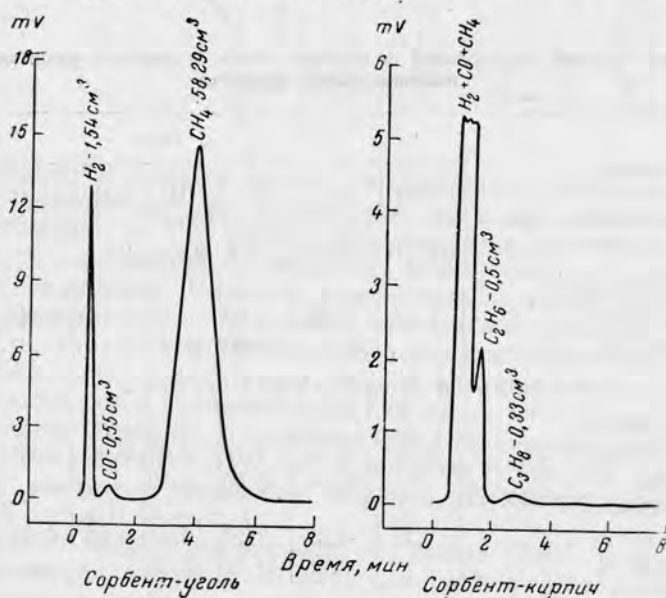


Рис. 3. Хроматограмма состава горючих газов, извлеченных из фойяита (содержание газов пересчитано в  $\text{см}^3/\text{кг}$  породы). Ловозерский массив

Таким образом, щелочные породы Кольского полуострова по своим газовым фазам могут быть подразделены на два типа: углеводородсодержащие, явно интрузивные породы массивов Хибин и Ловозера, и, по видимому, метасоматические породы мелких интрузивных массивов ультраосновных-щелочных пород.

Во всех интрузивных и метаморфических породах Кольского полуострова обнаружены битуминозные вещества и органический углерод. В щелочных массивах — Хибинском и Ловозерском, — где горные породы насыщены углеводородными газами, содержится битуминозное вещество нефтяного ряда. Битумы этих пород по своему элементарному (рис. 4) и групповому составам не отличаются от рассеянных битумов осадочных пород нефтегазоносных провинций [9].

В них содержится около 30% углеводородов, в составе которых преобладают парафиновые, в довольно меньших количествах встречаются нафтеновые, и в некоторых образцах присутствуют в значительном коли-

честве ароматические углеводороды (рис. 4). Порфирины в битуме отсутствуют.

Исследование мономинеральных фракций щелочных пород Хибинского массива показало, что битуминозное вещество содержится не только в межминеральных порах, но и в самих минералах (табл. 3).

Таблица 3

Результаты анализа мономинеральных фракций пород

Номер образца	Минерал	Содержание $C_{орг}$	Содержание хлороформного экстракта на породу, %	Элементарный состав		
				C	H	N+O+S
X-8	Нефелин из уртита . . . . .	0,16	0,0016	84,9	13,3	1,80
X-469	Нефелин из пегматоидной породы . . . . .	0,14	0,0027	70,89	10,70	18,41
59	Черный апатит . . . . .	0,006	0,0013	68,00	8,91	23,03

Полученные данные свидетельствуют об определенной связи между углеводородными газами и битуминозным веществом. В нефелине, содержащем большее количество углеводородных газов, наблюдаются повышенные содержания  $C_{орг}$ , а в составе битума фиксируются высокие содержания углерода и водорода. В апатите, содержащем незначительное количество углеводородных газов, содержание  $C_{орг}$  ничтожно мало, а в составе

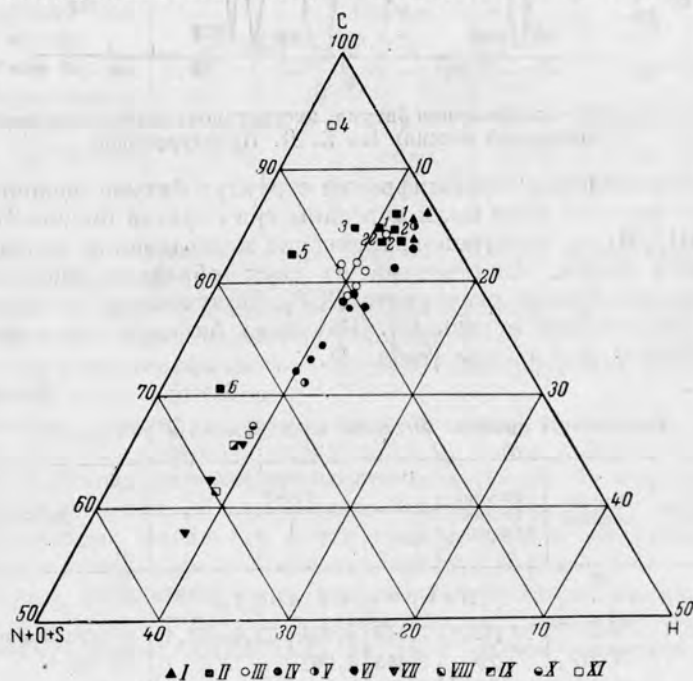


Рис. 4. Диаграмма элементарного состава битумов:

I — нефти; II — каустобиолиты: 1 — асфальты, 2 — озокериты, 3 — альберлит, 4 — антрацит, 5 — каменный уголь, 6 — бурый уголь; III — рассеянные битумы осадочных пород нефтеносных провинций; IV — битумы щелочных пород Хибинского массива; V — битум нефелина (Хибинский массив); VI — битумы щелочных пород Ловозерского массива; VII — битумы ультраосновных и щелочных пород Ковдорского массива; VIII — битум гранито-гнейса; IX — битум хлоритового сланца свиты имандра-варзуга; X — битум кварцита свиты имандра-варзуга; XI — битум известняка свиты имандра-варзуга

битума углерод и водород присутствуют в меньшем количестве, чем в нефелине. Большой интерес представляет также сам факт присутствия битуминозного вещества в магматических минералах.

Исследование отобранных нами образцов битумов методом инфракрасной спектроскопии, проведенное Е. Б. Проскураковой на двухлучевом спектрометре UR-10, показало, что почти во всех образцах битумов щелочных пород Хибинского массива достаточно четко проявлены полосы поглощения высокомолекулярных парафинов n-строения с числом углеродных атомов в цепи  $C_{29}-C_{31}$  [9]. Один образец битума, экстрагированный из хибинита, оказался резко отличным от других образцов. По характеру спектра этот битум скорее напоминает масла битума или простую смесь индивидуальных соединений (углеводородная часть битума) с резко выраженными полосами поглощения нафтеново-ароматических конденсированных структур (рис. 5).

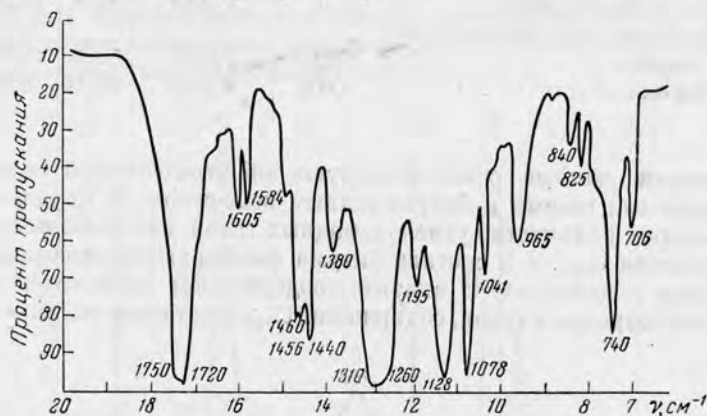


Рис. 5. Спектры поглощения битума, экстрагированного из хибинита (Хибинский массив). По Е. Б. Проскураковой

Для подтверждения и расшифровки структур битума щелочных пород Хибинского массива нами были переданы три образца битума Б. А. Анурову (ВНИГНИ) на электронографические исследования углеводородов. Исследовался битум, извлеченный из двух образцов хибинита (Х-2, Х-2Б) и одного образца рисчоррита (Х-6). Полученные данные сопоставлялись с эталонными образцами. Изучение битумов указанных пород дало следующие результаты (табл. 4).

Таблица 4

Результаты анализа битумов из хибинита и рисчоррита

Порода	Номер образца	Кол-во атомов углерода	Параметры элементарных ячеек			Расшифровка
			a	b	c	
Битумы из пород						
Хибинит . . .	Х-2	29 (28, 7)	7,445	4,968	72,6—73,4	n-парафин из битума
» . . .	Х-2Б	29	7,445	4,962	73,4	То же
Рисчоррит . .	Х-6	27	7,454	4,968	68,3	»
Эталонные образцы						
То же . .	214	29	7,445	4,962	73,4	n-парафин из битума
» . .	6	28	7,452	4,965	70,8	То же
» . .	Н	27	7,456	4,968	68,3	»

Электроннограммы образцов битума и эталонных образцов показаны на рис. 6 и 7.

Как видно из приведенного материала, электронографические исследования подтверждают спектральные.

Битумы, извлеченные из ультраосновных и щелочных пород ультраосновных-щелочных массивов и метаморфических пород отличаются от битумов Хибинского и Ловозерского массива как по своему элементарному, так и групповому составам.

В табл. 5 проведено сопоставление элементарного состава битумов различных горных пород.

Таблица 5

Содержание  $C_{орг}$  в породах Кольского полуострова и элементарный состав извлеченных из них битумов (в %)

Порода	Хлороформенный экстракт	Содержание $C_{орг}$	Элементарный состав		
			С	Н	N + O + S
Щелочные породы Хибинского массива . .	0,0018—0,0063	0,01—0,12	62,3—83,3	8,5—13,5	3,37—26,5
Щелочные породы Ловозерского массива	0,0008—0,0034	0,006—0,06	66,6—86,4	8,56—11,7	1,72—24,03
Ультраосновные породы Ковдорского массива	0,0011—0,0015	0,021—0,036	58,1—62,1	8,07—8,49	29,7—32,4
Щелочные породы Ковдорского массива . .	0,0002	0,002	65,74	8,90	25,36
Гнейсо-граниты (архей)	0,0018—0,0023	0,006—0,013	66,7—67,0	9,47—9,64	23,36—23,74
Альбито-хлоритовый сланец (протерозой)	0,003	0,013	61,46	8,80	29,74
Метадиабаз (протерозой)	0,027	0,002	71,45	10,15	18,50

Различие элементарного состава битумов разных пород хорошо видно на диаграмме (рис. 4).

Щелочные породы Хибинского и Ловозерского массивов содержат сравнительно большие количества углерода и водорода; породы Ковдорского массива и метаморфические породы характеризуются более низкими содержаниями этих элементов.

Аналогичные различия между битуминозным веществом различных горных пород наблюдаются и по групповому составу (табл. 6).

Битум щелочных пород Хибинского массива по своему групповому составу не отличается от рассеянных битумов осадочных пород нефтеносных провинций, масла его почти нацело состоит из углеводородов. Битумы других пород носят более окисленный характер.

Интересные результаты были получены при исследовании отобранных нами образцов битума А (хлороформенный экстракт), проведенном Е. Б. Проскуряковой (ВНИГНИ) на двухлучевом спектрометре UR-10 Цейсс.

В битуме, экстрагированном из щелочной породы Ловозерского массива, лувярита, четко проявлены полосы высокомолекулярных парафинов (рис. 8). Выявлена группировка карбонила насыщенных карбоновых кислот с полосой поглощения  $1740-1720 \text{ см}^{-1}$ . Четкая полоса  $1615 \text{ см}^{-1}$  в сочетании с другими полосами  $1040 \text{ см}^{-1}$  и  $743 \text{ см}^{-1}$  дает право предполагать присутствие в битуме бициклоароматических конденсированных структур.

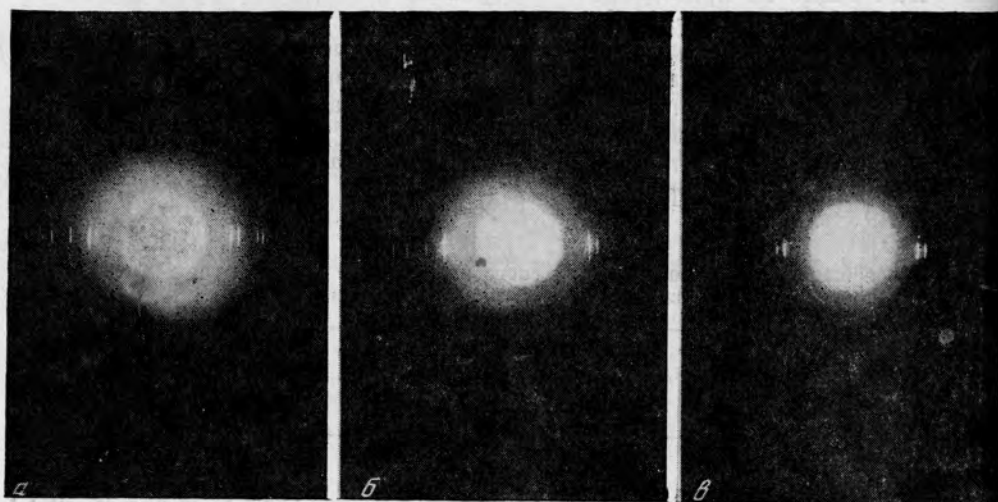


Рис. 6. Электронограммы битумов, извлеченных из:  
 а — гранитоидного хибинита X-2; б — трахитоидного хибинита X-2Б и в — эталонного  
 обр. 214. По Б. А. Анурову

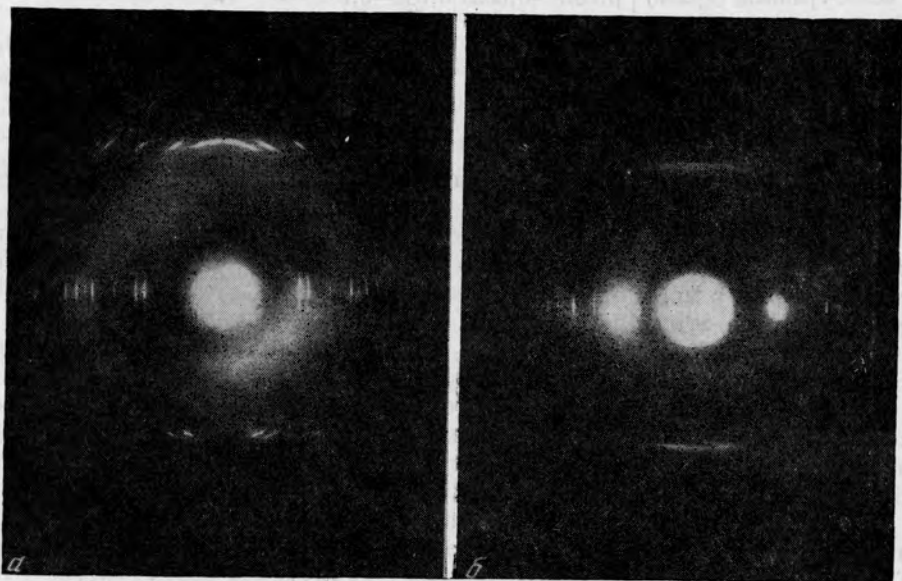


Рис. 7. Электронограммы битумов, извлеченных из:  
 а — фойяита X-6 и б — эталонного обр. Н. По Б. А. Анурову

Групповой состав битумов горных пород Кельского полуострова (в %)

Порода	Фракции	Компонентный состав	Элементарный состав фракции			
			H	C	N + O + S	
Щелочные породы Хибинского массива	Масла . . . . .	22,0—29,0	81,0—83,1	12,3—13,7	2,73—6,6	
	Бензолные смолы . . . . .	17,67—29,0	71,4—74,0	9,7—10,1	16,0—18,6	
	Спирто-бензолные смолы . . . . .	20,51—35,11	65,4—69,0	8,5—9,8	21,4—25,6	
	Асфальтены . . . . .	10,5—28,23	56,7—64,1	7,4—8,5	23,4—35,8	
Ультраосновные породы Ковдорского массива	Масла . . . . .	20,11—21,64	67,7—78,4	9,1—9,8	11,8—23,17	
	Бензолные смолы . . . . .	16,45—28,45	52,5—54,6	8,4—8,6	37,0—38,9	
	Спирто-бензолные смолы . . . . .	35,92—42,91	45,5—48,7	62,1—7,7	45,1—46,8	
	Асфальтены . . . . .	16,61—19,91	42,25	6,39	50,76	
Щелочные породы Ковдорского массива (пйолит)	Масла . . . . .	21,71	67,62	9,24	23,14	
	Бензолные смолы . . . . .	23,48	60,02	8,58	31,40	
	Спирто-бензолные смолы . . . . .	33,20	53,19	6,69	40,12	
	Асфальтены . . . . .	24,49	47,75	8,86	43,99	
Гранито-гнейс	Масла . . . . .	18,96	77,26	11,63	11,11	
	Бензолные смолы . . . . .	17,91	70,50	9,98	19,52	
	Спирто-бензолные смолы . . . . .	40,0	66,05	9,43	24,52	
	Асфальтены . . . . .	17,51	60,34	8,00	31,66	

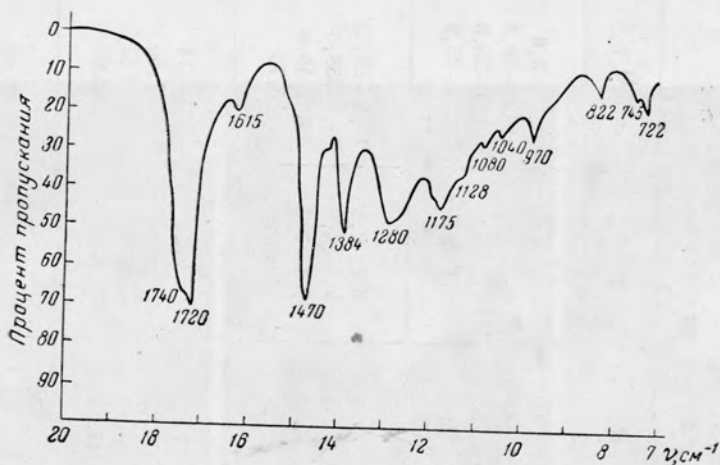


Рис. 8. Спектры поглощения битума, экстрагированного из лувайта (Ловозерский массив). По Е. Б. Проскуряковой

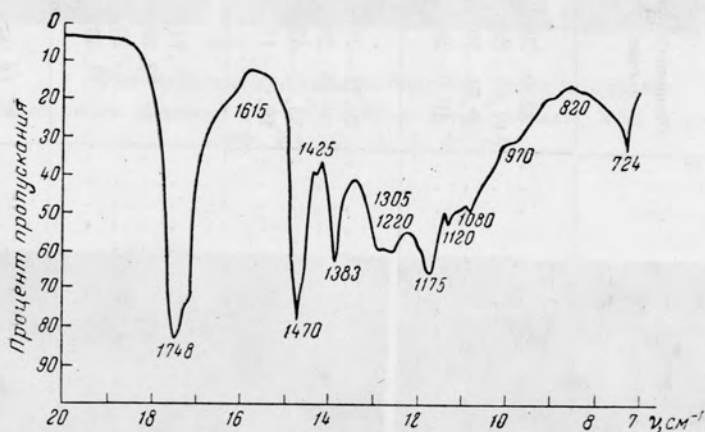


Рис. 9. Спектры поглощения битума, экстрагированного из метадиабазы. По Е. Б. Проскуряковой

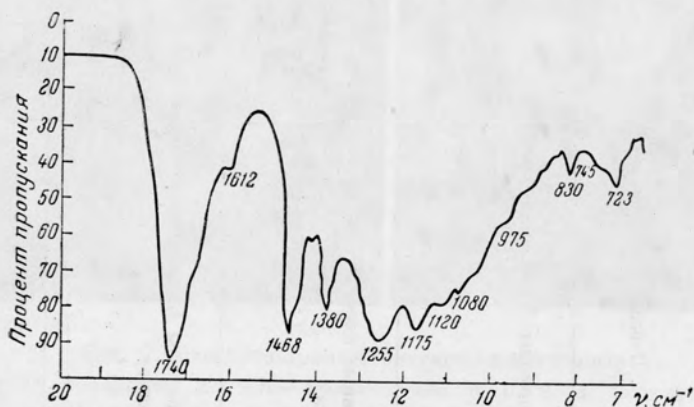


Рис. 10. Спектры поглощения битума, экстрагированного из оливинита (Ковдорский массив). По Е. Б. Проскуряковой

В битуме, экстрагированном из метадиабазы (рис. 9), полосы поглощения парафиновых и ароматических структур отсутствуют. Кислородные группировки фиксируются широкой полосой в области  $1750-1730\text{ см}^{-1}$ .

Были исследованы три образца битума, экстрагированного из ультраосновных и щелочных пород Ковдорского массива, — оливинита, турьянта и трахитоидного ийолита (рис. 10, 11, 12).

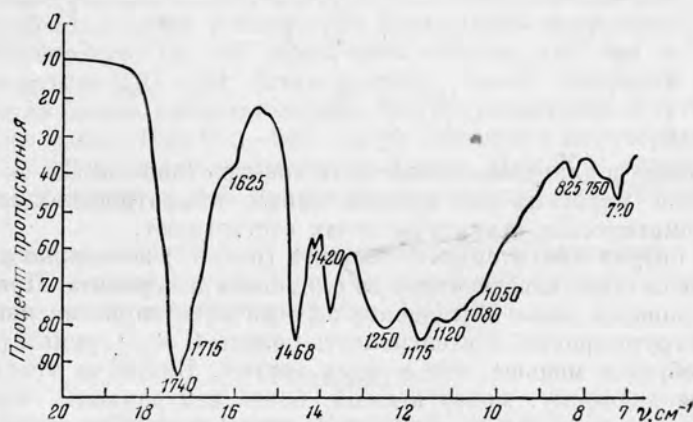


Рис. 11. Спектры поглощения битума, экстрагированного из турьянта (Ковдорский массив). По Е. Б. Проскуряковой

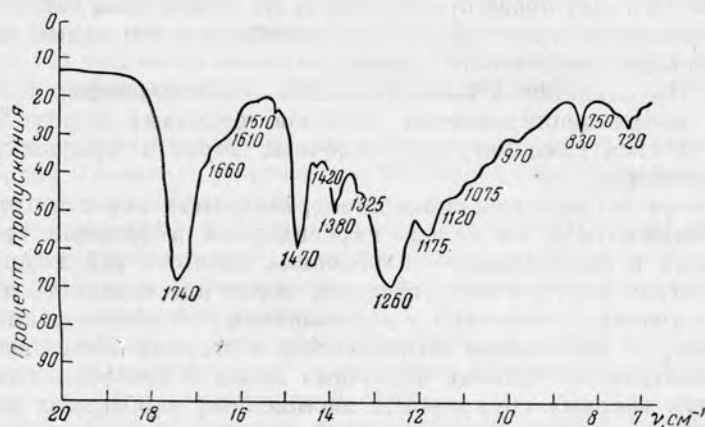


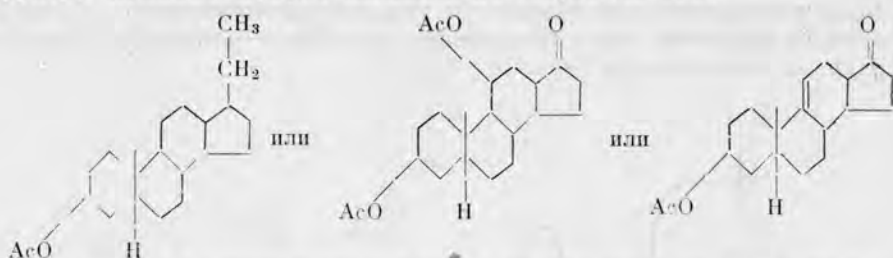
Рис. 12. Спектры поглощения битума, экстрагированного из трахитоидного ийолита (Ковдорский массив). По Е. Б. Проскуряковой

Ниже приводится интерпретация результатов анализов в изложении Е. Б. Проскуряковой.

По данным спектрального анализа битумы всех трех образцов, извлеченные из горных пород Ковдорского массива, однотипны.

Кислородная группировка всех трех образцов с максимумом поглощения около  $1740\text{ см}^{-1}$  отвечает  $\text{C}=\text{O}$  связи, принадлежащей производным сложных эфиров карбоновых кислот типа бутиратов, со структурами  $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-\text{R}$  или типа акрилатов со структурами  $=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-\text{R}$ , или алкилкетонам,  $\beta$ -лактонам, кетонам с пятичленным кольцом и др. Эфирная группировка  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  связи в спектре битумов отмечена двумя

широкими, сильными, основными полосами сложной смеси в области 1310—1220  $\text{см}^{-1}$  и 1210—1140  $\text{см}^{-1}$ . Не исключена возможность наличия структур сложных эфиров насыщенных стероидов типа



Поглощение в длинноволновой части спектра (полосы 720  $\text{см}^{-1}$ ) фиксирует наличие коротких или средней длины алифатических этиленовых групп. Ароматические структуры почти отсутствуют.

Спектр битума трахитоидного ийолита (рис. 12) несколько отличается от спектров битума, извлеченного из оливинита и турьянта. При однотипности их основных полос поглощения он отличается по интенсивности карбонильной группировки. Интенсивность полосы  $\text{C}=\text{O}$  группы (1740  $\text{см}^{-1}$ ) в первом образце меньше, чем в двух других. Битум из трахитоидного ийолита, по-видимому, менее кислый, более нейтральный, чем на других; этот битум как бы ближе к нефтяному типу. Это предположение несколько подтверждается данными компонентного состава. Содержание масел во всех трех образцах примерно одинаково, в то же время суммарное содержание смол наименьшее в образце из ийолита. В этом образце наблюдается также максимальное из всех трех образцов содержание асфальтенов. Это дает право предполагать, что цепочечный кислород асфальтенов оказывается менее реакционноспособным и тем самым как бы снижает несколько кислотность образца.

Е. Б. Проскураковой было произведено сопоставление спектров поглощения нефракционированных битумов щелочных пород Хибинского массива со спектрами битумов осадочных пород и пресноводных илов других регионов.

В спектре битумов щелочных пород, осадочных пород и пресноводных илов наблюдаются те же полосы карбонильной и эфирной группировок насыщенных и ненасыщенных карбоновых кислот с той лишь разницей, что в спектрах битумов магматических пород интенсивность полос эфирных группировок насыщенных и ненасыщенных карбоновых кислот почти равноценна, с небольшим отклонением в сторону ненасыщенных кислот. В спектрах же битумов осадочных пород и пресноводных илов интенсивность эфирных группировок насыщенных карбоновых кислот превалирует.

Существенные различия наблюдаются в длинноволновой части спектров, в области 720  $\text{см}^{-1}$ . Метиленовые цепочки карбоновых кислот в битумах щелочных пород короткие, с числом углеродных атомов в цепи около  $\text{C}_4$ — $\text{C}_8$ . В битумах осадочных пород число углеродных атомов в метиленовых цепочках карбоновых кислот составляет  $\text{C}_4$ — $\text{C}_{16}$ , а в битумах пресноводных илов  $\text{C}_{16}$ — $\text{C}_{30}$ . Таким образом, битумы изверженных и осадочных пород обнаруживают как черты сходства, так и различия.

При рассмотрении битумов изверженных горных пород Кольского полуострова обращает внимание тот факт, что битумы нефтяного ряда содержатся только в породах, в которых присутствуют газы углеводородного состава. Это несомненно свидетельствует о связи между ними: по-видимому, они являются продуктами единого природного процесса.

Во всех изученных изверженных, метасоматических и метаморфических горных породах содержится высокомолекулярное органическое ве-

щество — битумы. Насыщенность пород битумом равномерная, на это указывает небольшой диапазон колебаний его концентраций в породах.

М. А. Павловой (Кольский филиал АН СССР), под руководством автора, были проведены опыты по нагреванию до различных температур битума, выделенного из щелочной породы Хибинского массива.

Битум светло-коричневого цвета был помещен в кварцевую ампулу с притертой пробкой; воздух вытеснялся азотом. Нагревание производилось в трубчатой печи, температура измерялась термопарой.

При температуре 50—60° битум стал жидким; цвет его не изменился. При температуре 220—240° битум вскипел. После испарения легкокипящей фракции (очень незначительной) битум превратился в густую темно-коричневую массу. При 600—640° битум перешел в парообразное состояние, пары битума имели светло-желтый цвет. При 700° ампула раскалилась, происходящее в ней нельзя было увидеть. При 700—820° битум обуглился.

Проведенный эксперимент показывает, что образование битуминозного вещества магматических пород Кольского полуострова происходило, по-видимому, в интервале температур 150—500°.

### ВЫВОДЫ

1. В изверженных и метаморфических породах Кольского полуострова содержатся небольшие количества  $C_{ср}$  и рассеянного высокомолекулярного органического вещества. В составе битумов всех изученных образцов присутствуют сложные эфиры карбоновых кислот и другие органические соединения.

2. В породах Хибинского и Ловозерского щелочных плутонов содержится большое количество углеводородных газов, а также битумы нефтяного ряда. В составе углеводородной части битумов, наряду с преобладающими *n*-парафинами, часто присутствуют нафтеновые и ароматические углеводороды.

3. Геологические условия нахождения углеводородных газов и битумов в породах Кольского полуострова бесспорно свидетельствуют о неорганическом пути их образования.

4. Углеводородные газы и битумы Кольского полуострова не являются проявлением потока газов движущегося от глубоко расположенного магматического очага к поверхности, они образовались в процессе формирования вмещающих горных пород.

5. Битумы нефтяного типа присутствуют только в тех породах, в которых содержится значительное количество углеводородных газов, что свидетельствует об их генетической связи.

6. Наблюдаемый в природе неорганический синтез углеводородных газов и битумов, связанных с изверженными и метаморфическими горными породами, подтверждает возможность происхождения жизни на Земле в результате химического процесса полимеризации первичных углеводородов, входивших в ее состав, а также возможность неорганического происхождения нефти.

*Кольский филиал АН СССР*

### Л и т е р а т у р а

1. Б о р о д и н Л. С. Генезис карбонатитовых месторождений и их геологическая связь с массивами ультраосновных-щелочных пород. Доклады сов. геологов на XXI сессии Междунар. геол. конгр., проблема 16. Изд-во АН СССР, 1960.
2. И к о р с к и й С. В. О некоторых включениях в нефелине горных пород Хибинского и Ловозерского щелочных массивов. В сб.: «Материалы по минералогии Кольского полуострова», вып. 2. Изд-во Кольского филиала АН СССР, 1961.

3. Кравцов А. И. Газоносность Хибинских апатитовых месторождений. В сб.: «Вопросы геологии, минералогии и петрографии Хибинских тундр». Изд-во АН СССР, 1961.
4. Линде И. Ф. О природных газах в горных породах Хибинского щелочного массива.— Изв. выс. учеб. заведений, геология и разведка, 1961, № 9.
5. Петерсилье И. А. Углеводородные газы в Хибинах.— Геология нефти, 1958, № 10.
6. Петерсилье И. А. Углеводородные газы и битумы интрузивных массивов центральной части Кольского полуострова.— Докл. АН СССР, 1958, № 6, 122.
7. Петерсилье И. А. Газы и рассеянные битумы горных пород некоторых интрузивных массивов Кольского полуострова.— Изд-во Кольского филиала АН СССР, 1960
8. Петерсилье И. А. О происхождении углеводородных газов и рассеянных битумов Хибинского щелочного массива.— Геохимия, 1962, № 1.
9. Петерсилье И. А., Проскурякова Е. Б. Рассеянные битумы щелочных пород Хибинского плутона.— Изв. АН СССР, серия геол., 1961, № 4.
10. Петерсилье И. А., Икорский С. В. и др. Опыт применения газового каротажа для исследования горючих газов и битумов Хибинского массива.— Геохимия, 1961, № 10.

*Д. С. Коржинский***ТЕОРИЯ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ  
И ИХ ЗНАЧЕНИЕ ДЛЯ МИНЕРАЛЬНЫХ СИСТЕМ**

Экстремальные состояния изучались преимущественно в системах жидких и парообразных фаз. Здесь большое практическое и научное значение имеют «азеотропные смеси», в которых составы сосуществующих жидкой и газообразной фаз совпадают, так что перегонка происходит без изменения состава, а температура кипения максимальна или минимальна. Сейчас с развитием анализа парагенезисов минералов все более выясняется, что экстремальные составы и состояния имеют большое значение также и при изучении системы кристаллических минералов, на что и должна обратить внимание петрологов, минералогов и геохимиков данная статья.

Основы теории экстремальных состояний были заложены Дж. В. Гиббсом (1873) и Д. П. Коноваловым (1881). Из более поздних теоретических исследований необходимо отметить работы Жуге [17], Пригожина и Дефай [24], А. В. Сторонкина [12], А. В. Сторонкина и М. М. Шульц [13, 14], Д. С. Коржинского [7, 8]. Связь между минеральным составом и величиной химических потенциалов компонентов рассматривалась мной в связи с анализом парагенезисов минералов [3, 4, 6], а экстремумы химических потенциалов при изотермо-изобарических процессах освещались А. В. Сторонкиным и М. М. Шульц [13, 14].

В этой работе, как и в предшествующей моей статье [7], общая теория экстремальных состояний исследуется методом обобщенных параметров, чем достигается общность и, как мне кажется, большая простота выводов. Этот метод здесь особенно удобен потому, что имеются в виду столь существенные для геохимии системы с вполне подвижными компонентами, в которых химические потенциалы более подвижных компонентов могут иметь такое же значение внешних условий, как температура и давление при изотермо-изобарических процессах. Некоторые из полученных соотношений в работах упомянутых авторов отсутствовали (например, формула правила фаз [11], учитывающая экстремальные состояния). Далее более детально рассматриваются двухфазовые экстремальные состояния и проблема расположения коннод. Приводится также несколько примеров экстремальных соотношений между минералами.

**I. ОБЩАЯ ТЕОРИЯ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ****1. Основные обозначения**

$X_1^0, \dots, X_n^0$  — обозначение экстенсивных параметров  $S^0, -V^0, m_1^0, \dots, m_k^0$  (энтропия, объем с отрицательным знаком, массы или моли компонентов), относящихся к системе в целом (то есть валовые, суммар-



быть получен из матрицы  $A$  вычеркиванием части ее столбцов и строк. В матрице  $A$  число строк  $\phi$ , число столбцов  $q$ ;  $r_A$ , очевидно, не может превосходить наименьшего из этих чисел. Случай  $r_A < \phi$  означает, что между парциальными параметрами  $\phi$  фаз существует линейная зависимость, т. е. могут быть найдены такие коэффициенты,  $\gamma^1, \dots, \gamma^\phi$ , что дает следующую систему уравнений:

$$\begin{aligned} \gamma^1 x_1^1 + \gamma^2 x_1^2 + \dots + \gamma^\phi x_1^\phi &= 0 \\ \dots & \\ \gamma^1 x_q^1 + \gamma^2 x_q^2 + \dots + \gamma^\phi x_q^\phi &= 0 \end{aligned} \quad (4)$$

Рассмотрим это соотношение подробнее. Пусть при  $q \geq \phi$  имеем  $r_A = \phi - 1$ . Это означает, что любой определитель порядка  $\phi$ , который может быть получен из матрицы  $A$  вычеркиванием части ее строк и столбцов, равен нулю, тогда как среди определителей порядка  $\phi - 1$  имеются не равные нулю. В частности, будут равны нулю следующие независимые друг от друга определители в количестве  $q - (\phi - 1) = q - r_A$ :

$$\begin{vmatrix} x_1^1, \dots, x_\phi^1 \\ \dots \\ x_1^\phi, \dots, x_\phi^\phi \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} x_1^1, \dots, x_{\phi-1}^1, x_{\phi+1}^1 \\ \dots \\ x_1^\phi, \dots, x_{\phi-1}^\phi, x_{\phi+1}^\phi \end{vmatrix} = \dots = \begin{vmatrix} x_1^1, \dots, x_{\phi-1}^1, x_q^1 \\ \dots \\ x_1^\phi, \dots, x_{\phi-1}^\phi, x_q^\phi \end{vmatrix} = 0, \quad (5)$$

а также и любые другие определители, полученные комбинацией тех же строк или столбцов. Любой из этих определителей может быть использован для вычисления коэффициентов  $\gamma^1, \dots, \gamma^\phi$  уравнений (4), например:

$$\begin{vmatrix} x_1^1, \dots, x_\phi^1 \\ \dots \\ x_1^\phi, \dots, x_\phi^\phi \end{vmatrix} = x_1^1 \gamma^1 + \dots + x_1^\phi \gamma^\phi = 0,$$

где

$$\gamma^1 = \begin{vmatrix} x_2^2, \dots, x_\phi^2 \\ \dots \\ x_2^\phi, \dots, x_\phi^\phi \end{vmatrix}; \dots; \gamma^\phi = \begin{vmatrix} x_2^1, \dots, x_\phi^1 \\ \dots \\ x_2^{\phi-1}, \dots, x_\phi^{\phi-1} \end{vmatrix}.$$

Таким образом, коэффициенты  $\gamma^1, \dots, \gamma^\phi$  вычисляются как миноры к членам любого столбца одного из определителей (5), согласно обычных правил раскрытия определителей. Любой столбец каждого из определителей (5) имеет одни и те же миноры.

Умножим теперь на полученные коэффициенты  $\gamma^1, \dots, \gamma^\phi$  соответственные строки уравнений (2):

$$\begin{aligned} \gamma^1 x_1^1 dt_1 + \dots + \gamma^1 x_n^1 dt_n &= 0 \\ \dots & \\ \gamma^\phi x_1^\phi dt_1 + \dots + \gamma^\phi x_n^\phi dt_n &= 0. \end{aligned} \quad (6)$$

Сложим эти уравнения. В силу соотношений (4) коэффициенты при дифференциалах  $dt_1, \dots, dt_q$  при сложении превратятся в нули и в сумме получим:

$$(\gamma^1 x_{q+1}^1 + \dots + \gamma^\phi x_{q+1}^\phi) dt_{q+1} + \dots + (\gamma^1 x_n^1 + \dots + \gamma^\phi x_n^\phi) dt_n = 0. \quad (7)$$

Это уравнение «смещенного равновесия» для реакции между фазами,

идущей при постоянных  $X_1^0, \dots, X_q^0$ . Действительно, пусть фазы  $D^1(x_1^1, \dots, x_n^1), \dots, D^\phi(x_1^\phi, \dots, x_n^\phi)$  вступают между собой в реакцию в количествах  $\gamma^1, \dots, \gamma^\phi$  при постоянных  $X_1^0, \dots, X_q^0$ , но с изменением  $X_{q+1}^0, \dots, X_n^0$ . Тогда получим:

$$\gamma^1 D^1 + \gamma^2 D^2 + \dots + \gamma^\phi D^\phi + \Delta X_{q+1}^0 + \dots + \Delta X_n^0 = 0.$$

Изменения валовых экстенсивных параметров системы при этой реакции будут, очевидно, выражаться формулами:

$$\Delta X_j^0 = \gamma^1 x_j^1 + \gamma^2 x_j^2 + \dots + \gamma^\phi x_j^\phi, \quad (8)$$

причем  $\Delta X_1^0 = \Delta X_2^0 = \dots = \Delta X_q^0 = 0$ .

Подставив (8) в уравнение (7), получим:

$$\Delta X_{q+1}^0 dt_{q+1} + \dots + \Delta X_n^0 dt_n = 0, \quad (9)$$

т. е. уравнение смещенного равновесия реакции между фазами, возможное при условии  $r_A = \phi - 1$ .

В случае  $r_A = \phi - 2$  любые определители порядка  $\phi - 1$ , вычеркнутые из матрицы  $A$ , равны нулю. Если вычеркнуть из матрицы  $A$  (3) одну из строк, например, строку  $x_1^\phi, \dots, x_n^\phi$  и приравнять нулю один из определителей порядка  $\phi - 1$  оставшейся части, то можно получить ряд коэффициентов  $\gamma_1^1, \dots, \gamma_1^{\phi-1}$ . Эти коэффициенты дадут нам возможность составить уравнение смещенного равновесия типа (7, 9) для реакции между фазами  $D^1, \dots, D^{\phi-1}$ . Восстановив затем в матрице  $A$  строку  $\phi$  и вычеркнув из нее какую-либо другую строку, например строку  $\phi - 1$ , прежним методом найдем коэффициенты  $\gamma_2^1, \dots, \gamma_2^{\phi-2}, \gamma_2^\phi$  и второе уравнение смещенного равновесия для реакции между фазами  $D^1, \dots, D^{\phi-2}, D^\phi$ . При  $r_A = \phi - 2$  только две реакции между фазами и, следовательно, только два уравнения смещенного равновесия типа

$$\Delta_1 X_{q+1}^0 dt_{q+1} + \dots + \Delta_1 X_n^0 dt_n = 0$$

$$\Delta_2 X_{q+1}^0 dt_{q+1} + \dots + \Delta_2 X_n^0 dt_n = 0$$

будут взаимно независимы, а другие возможные реакции и уравнения их равновесия получатся как линейная комбинация этих двух.

Следует различать два типа реакций между фазами. При  $\phi > q$  ранг матрицы  $A$  всегда меньше  $\phi$  (так как ранг матрицы не может быть больше наименьшего из чисел  $q$  или  $\phi$ ), т. е. независимо от вариаций в парциальных параметрах фаз между ними всегда будет существовать линейная зависимость и, следовательно, всегда возможна реакция. Это реакции обычного типа. Если же  $\phi \leq q$ , то параметры фаз могут быть независимы друг от друга и реакция между ними невозможна. Однако если при изменении факторов равновесия системы удельные параметры фаз изменяются таким образом, что проходят через состояние, в котором осуществляется условие  $r_A < \phi$ , то становится возможной реакция между фазами. Пусть в системе с экстенсивными факторами равновесия  $X_1^0, \dots, X_q^0$  изменяется один из интенсивных факторов  $t_{q+1}, \dots, t_n$ , например  $t_{q+1}$ , при постоянстве остальных интенсивных факторов. При прохождении через состояние с  $r_A < \phi$  становится возможной реакция, а интенсивные факторы связываются уравнением (9). Поскольку по условию  $dt_{q+2} = \dots = dt_n = 0$ , из (9) вытекает, что и  $dt_{q+1} = 0$ , то есть в этом переходном состоянии  $t_{q+1}$  проходит через экстремум — максимум или минимум. Очевидно, что и любой другой из интенсивных параметров  $t_{q+1}, \dots, t_n$ , при постоянстве всех их, кроме одного рассматриваемого,

в этом переходном состоянии достигает экстремума. Такое переходное состояние называется экстремальным, и соответствующая реакция может быть названа экстремальной, в отличие от реакций обычного типа. Математически  $t_{q+1}$  может проходить через нулевое значение не только при экстремуме, но и в точках перегиба кривой изменения  $t_{q+1}$ , но такие случаи, как весьма маловероятные, могут здесь не рассматриваться.

При прохождении экстремального состояния валовые параметры  $X_1^0, \dots, X_q^0$  теряют независимость друг от друга. Действительно, когда ранг матрицы  $A$  становится меньшим, чем  $q$ , то в системе уравнений (I) левые части  $q - r_A$  уравнений становятся линейно зависимыми от остальных  $r_A$  уравнений. Эта линейная зависимость распространяется, конечно, и на их правые части, так что из ряда параметров  $X_1^0, \dots, X_q^0$  только часть числом  $r_A$  может иметь независимую величину.

### 3. Число степеней свободы в экстремальном состоянии

Общее число факторов равновесия простой системы равно  $k + 2$ . Для определения массы каждой из фаз,  $\phi$  из них должны быть экстенсивны. Поэтому число степеней свободы  $f$ , то есть наибольшее число взаимно независимых интенсивных параметров, равно  $f = k + 2 - \phi$  («правило фаз Гиббса»).

На систему, находящуюся в экстремальном состоянии и изменяющуюся с сохранением экстремального состояния, накладываются дополнительные условия, уменьшающие число степеней ее свобод.

В экстремальном состоянии ранг  $r_A$  матрицы  $A$  становится меньшим, чем  $\phi$  и  $q$ , то есть приводится к нулю любой определитель порядка выше  $r_A$ , составленный из строк или столбцов матрицы  $A$ . Каждый такой определитель представляет уравнение связи между парциальными параметрами фаз. Надо определить число таких взаимно независимых уравнений, уменьшающих число степеней свободы системы в экстремальном состоянии.

При  $r_A = \phi - 1$  число взаимно независимых определителей равно  $q - r_A = q - (\phi - 1)$ . Это, например, система равных нулю определителей (5). При  $\phi - r_A = 2$  мы первоначально вычеркиваем одну из строк матрицы  $A$  и получим число независимых определителей  $q - r_A$ . Затем восстановим зачеркнутую строку и вместо нее вычеркнем какую-либо другую. Для новой матрицы мы опять получим  $q - r_A$  новых определителей, равных нулю, а всего  $(q - r_A) \cdot 2$  определителей. При еще большей разности  $\phi - r_A$ , следуя тому же методу (т. е. вычеркивая поочередно по  $\phi - r_A - 1$  строки), мы получим  $(q - r_A)(\phi - r_A)$  независимых определителей, равных нулю. Они вполне определяют равенство нулю всех других определителей порядка  $r_A + 1$ , которые могут быть составлены из строк или столбцов матрицы  $A$ .

Итак, в экстремальном состоянии имеем  $(q - r_A)(\phi - r_A)$  дополнительных уравнений между парциальными параметрами фаз, так что число степеней свободы системы, сохраняющей экстремальное состояние данного порядка, равно:

$$f = k + 2 - \phi - (q - r_A)(\phi - r_A). \quad (11)$$

При отсутствии линейной связи между параметрами фаз ( $\phi - r_A = 0$ ) или при обычных, неэкстремальных реакциях между фазами ( $\phi > r_A - q$ , т. е.  $q - r_A = 0$ ) уравнение (11) переходит в обычное правило фаз, приложимое к обычным состояниям.

По величине разности  $\phi - r_A$  в 1, 2, 3 единицы можно говорить об экстремальных состояниях первого, второго, третьего порядков, хотя, конечно, экстремумы порядка выше первого должны быть редкими.

Для экстремума первого порядка (11) дает:

$$f = k + 2 - \phi - (q - r_A) = k + 1 - q \quad (12)$$

так как  $r_A = \phi - 1$  (эта формула в другом написании уже приводилась мною в 1958 г. [7]).

Пусть, например, трехкомпонентная система ( $k = 3$ ) проходит экстремальное состояние с линейной связью между содержаниями трех компонентов ( $q = 3$ ) в трех фазах ( $\phi = 3$ ), причем  $r_A = 2$ . Число  $r_A = 2$  означает, что экстремальная реакция возможна лишь между тремя, но не двумя фазами, и, кроме того, что валовые содержания в системе только для двух компонентов независимы, а содержание третьего является их функцией, то есть, что барицентрические проекции составов трех фаз в треугольнике составов расположатся на одной прямой линии. Поскольку экстремум первого порядка ( $\phi - r_A = 1$ ), применяем формулу (12):

$$f = k + 1 - q = 1,$$

т. е. в трехкомпонентной системе такое состояние моновариантно; оно может сохраниться при изменении одного из параметров  $T$  или  $p$ . При этом изменении может быть достигнуто экстремальное состояние с  $q = 4$ , при котором экстремальная реакция образования одной из фаз за счет двух других будет протекать при постоянстве либо  $V^0$ , либо  $S^0$ .

Из формулы (11) можно определить наименьшее число компонентов или фаз для систем с экстремальными состояниями разных порядков. Так как всегда  $f \geq 0$ , то, согласно формуле (11),

$$k \geq \phi + (q - r_A)(\phi - r_A) - 2,$$

а для систем с экстремумом первого порядка из (12) следует:

$$k \geq \phi + (q - r_A) - 2 = q - 1.$$

Нонвариантный экстремум первого порядка возможен уже в однокомпонентной системе при  $\phi = 2$ ;  $q = 2$ ;  $r_A = 1$ , откуда  $k \geq 1$ . Это случай двух фаз с равными либо удельными объемами, либо удельными энтропиями. Нонвариантное трехфазовое экстремальное состояние возможно, начиная с двухкомпонентной системы ( $\phi - q = 3$ ;  $r_A = 2$ ;  $k \geq 2$ ). Это будет ассоциация трех фаз, между которыми возможна обратимая реакция при постоянном составе и постоянных либо объеме, либо энтропии.

Для экстремального состояния второго порядка ( $\phi - r_A = 2$ ) формула (11) дает:

$$f = k + 2 - \phi - 2(q - r_A) = k - 2 + \phi - 2q$$

$$k \geq 2q + 2 - \phi = \phi + 2q - 2r_A - 2.$$

Наименьшее число компонентов будет при  $r_A = 1$ ;  $\phi = r_A + 2 = 3$ ;  $q = 2$  и, следовательно,  $k \geq 3$ . Этим числом соответствует, например, трехфазовая трехкомпонентная система, в которой соотношение двух из компонентов во всех трех фазах одинаково, что возможно лишь при фиксированном значении  $T$ ,  $p$  и химического потенциала третьего компонента. В двухкомпонентных системах экстремум второго порядка невозможен. Для экстремума третьего порядка из (11) получаем:

$$f = k + 2 - \phi - 3(q - r_A),$$

$$k \geq \phi + 3q - 3r_A - 2.$$

Наименьшее  $k$  имеем при  $r_A = 1$ ;  $\phi = r_A + 3 = 4$ ;  $q = 2$ , когда  $k = 5$ . Следовательно, экстремум третьего порядка возможен лишь в пя-

тикомпонентных и более сложных системах. В пятикомпонентной системе это ассоциация четырех фаз с совпадающими отношениями содержаний двух компонентов.

Вообще при изменениях систем, сопровождаемых изменениями параметров фаз и реакциями между фазами, число степеней свободы не изменяется, пока не изменится число фаз или пока система не достигнет экстремального состояния. При прохождении экстремального состояния между фазами становится возможной реакция, невозможная при произвольном состоянии системы тех же фаз. Число степеней свободы в экстремальном состоянии при том же числе фаз, как видно из (14), уменьшается на величину произведения  $(q - r_A)(\phi - r_A)$ .

#### 4. Обзор возможных соотношений между $\phi$ , $q$ и $r_A$

Число  $q$  представляет собой число экстенсивных валовых параметров системы  $X_1^0, \dots, X_q^0$ , которые остаются неизменными при возможных реакциях между фазами. Обратимые реакции возможны, если имеется линейная связь между соответствующими  $q$  парциальными параметрами фаз. Для общности мы примем во внимание также случаи, когда реакции между фазами невозможны, и в таких случаях  $q$  будет обозначать просто число независимых валовых параметров  $X_1^0, \dots, X_q^0$  системы. Число  $r_A$  — ранг матрицы  $A$  удельных параметров фаз.

Если удельные параметры каждой из фаз независимы и не могут варьировать в зависимости от валовых параметров  $X_1^0, \dots, X_q^0$ , то при независимости этих последних число фаз не может быть меньше  $q$ , так как число независимых уравнений системы (1) не может превышать числа  $\phi$  определяемых масс фаз. Так, например, закрытая трехкомпонентная система не может быть сложена менее чем тремя минералами, если общий состав системы и составы минералов произвольны. Но при переменном составе минералов произвольному валовому составу может соответствовать как трехфазовое, так и дву- и однофазовое состояние. Поэтому  $\phi < q$  при произвольности  $q$  валовых параметров означает, что парциальные параметры фаз могут варьировать в зависимости от валовых экстенсивных параметров системы, даже при постоянстве  $n - q$  интенсивных факторов равновесия.

Поскольку всегда  $r_A \leq \phi$ ;  $r_A \leq q$ , возможны только следующие соотношения между этими тремя числами.

1)  $r_A = \phi = q$ . Валовые факторы равновесия  $X_1^0, \dots, X_q^0$  взаимно независимы ( $r_A = q$ ) и полностью определяют при помощи системы уравнений (1) массы  $\phi$  фаз ( $\phi = q$ ). Реакции между фазами при постоянстве  $X_1^0, \dots, X_q^0$  невозможны ( $r_A = \phi$ ).

2)  $r_A = q < \phi$ . Параметры фаз линейно зависимы ( $r_A < \phi$ ), между ними возможны  $\phi - q$  независимых реакций без изменения  $X_1^0, \dots, X_q^0$ . Эти реакции могут совершаться независимо от вариаций параметров фаз ( $\phi > q$ ), т. е. это обычно неэкстремальные реакции.

3)  $r_A = \phi < q$ . Реакции между фазами невозможны ( $\phi = r_A$ ). Парциальные параметры фаз, даже при постоянстве внешних условий  $t_{q+1}, \dots, t_n$ , могут варьировать, причем степень свободы этой вариации равна  $q - \phi$ .

4)  $r_A < \phi = q$ . Система с  $\phi = q$  при независимых параметрах фаз полностью определяется независимыми валовыми параметрами системы и внешними условиями  $t_{q+1}, \dots, t_n$ . При прохождении через состояние с  $r_A < \phi = q$  появляется линейная связь между параметрами фаз и между ними становятся возможными  $\phi - r_A$  независимых экстремальных реакций, причем в этом экстремальном состоянии только  $r_A$  из  $q$  валовых параметров  $X_1^0, \dots, X_q^0$  независимы, а остальные  $q - r_A$  являются их функцией.

5)  $r_A < \phi < q$ . Условие  $\phi < q$  означает, что даже при постоянных внешних условиях  $t_{q+1}, \dots, t_n$  свойства фаз могут варьировать в зависимости от валовых параметров  $X_1^0, \dots, X_q^0$  с числом степеней свободы  $q - \phi$ . При прохождении через экстремальное состояние  $r_A < \phi < q$  между фазами становятся возможными  $\phi - r_A$  независимые экстремальные реакции, а из  $q$  валовых параметров  $X_1^0, \dots, X_q^0$  только  $r_A$  могут иметь независимую величину.

6)  $r_A < q < \phi$ . При  $\phi > q$  между фазами всегда возможны  $\phi - q$  независимых обычных реакций. При прохождении экстремального состояния с  $r_A < q < \phi$  становятся возможными  $q - r_A$  дополнительных реакций. В таком экстремальном состоянии только  $r_A$  из  $q$  валовых параметров системы могут иметь независимую величину, причем всего возможно  $\phi - r_A$  независимых экстремальных реакций.

Для наглядности иллюстрируем все эти случаи примерами закрытой трехкомпонентной системы, в которой, следовательно,  $q = 3$  (постоянные валовые содержания трех компонентов). Первому случаю ( $r_A = \phi = q$ ) будут соответствовать три сосуществующие фазы произвольного состава. Второму ( $r_A = q < \phi$ ) — сосуществование четырех фаз произвольного состава, что возможно лишь при определенном сочетании  $T$  и  $p$ . Третьему ( $r_A = \phi < q$ ) — сосуществование двух фаз переменного состава. Четвертому ( $r_A < \phi = q$ ) экстремальное сосуществование трех фаз, составы которых совпадают или ложатся на одну прямую (в барицентрической проекции). Пятому ( $r_A < \phi < q$ ) — сосуществование двух фаз переменного состава, причем в экстремальном состоянии составы фаз совпадают. Шестому ( $r_A < q < \phi$ ) — инвариантное трехфазовое экстремальное состояние, в котором соотношения двух компонентов в трех фазах совпадают.

Таким образом экстремальные состояния имеют место в следующих трех случаях:

$$r_A < \phi = q; \quad r_A < \phi < q; \quad r_A < q < \phi,$$

то есть в случаях, когда ранг матрицы  $A$  одновременно меньше и  $\phi$  и  $q$ .

## 5. Заключение по общей теории экстремальных состояний

Составим следующую таблицу параметров системы:

$$\begin{array}{c} X_1^0, X_2^0, \dots, X_q^0 \mid t_{q+1}, \dots, t_n \\ \hline \left\| \begin{array}{c} x_1^1, x_2^1, \dots, x_q^1 \\ \dots \\ x_1^\phi, x_2^\phi, \dots, x_q^\phi \end{array} \right\| \end{array}$$

Если при изменении системы она проходит через состояние с линейной зависимостью между строками матрицы левого нижнего сектора таблицы (ограничена двойными линиями), причем ранг матрицы  $r_A$  станет меньше одновременно и числа строк  $\phi$  и числа столбцов  $q$  этой матрицы, то такое переходное состояние экстремально. При прохождении его каждый из интенсивных параметров правой верхней части таблицы, при постоянстве всех их, кроме одного, проходит через максимум или минимум. Из  $q$  экстенсивных параметров левой верхней части таблицы в экстремальном состоянии только  $r_A$  остаются независимыми, остальные зависят от них.

В экстремальном состоянии становятся возможными  $\phi - r_A$  реакций при постоянстве валовых параметров  $X_1^0, \dots, X_q^0$ . Условия равновесия

этих реакций выражаются для каждой своей формулой смещенного равновесия (9), которая одновременно является уравнением экстремального состояния. Число степеней свободы системы, изменяющейся с сохранением экстремального состояния, выражается формулой (11) «правила фаз с учетом экстремумов».

## II. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ДВУХФАЗОВЫХ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ

Здесь мы рассмотрим ближе случаи двухфазовых экстремальных состояний. Для наглядности начнем с однокомпонентной системы. Для нее возможны три случая экстремальных состояний, которые могут быть представлены таблицами параметров, с линейной связью между строками левого нижнего сектора.

$$1) \begin{array}{c|c} M^0 & S^0 \\ \hline M^1 & S^1 \\ M^2 & S^2 \end{array} \Bigg| p \quad \frac{S^1}{M^1} = \frac{S^2}{M^2}; \quad \bar{S}^1 = \bar{S}^2$$

Условием экстремума давления является равенство удельных энтропий фаз.

$$2) \begin{array}{c|c} M^0 & -V^0 \\ \hline M^1 & -V^1 \\ M^2 & -V^2 \end{array} \Bigg| T \quad \frac{V^1}{M^1} = \frac{V^2}{M^2}; \quad \bar{V}^1 = \bar{V}^2$$

Условие экстремума температуры — равенство удельных объемов фаз.

$$3) \begin{array}{c|c} S^0 & -V^0 \\ \hline S^1 & -V^1 \\ S^2 & -V^2 \end{array} \Bigg| \mu \quad \frac{S^1}{V^1} = \frac{S^2}{V^2}$$

Условием экстремума химического потенциала является пропорциональность удельных энтропий и объемов двух фаз.

С увеличением числа компонентов число возможных случаев резко возрастает. В минералогии линейные связи удельных энтропий и объемов не имеют большого значения, но весьма интересны случаи линейной связи между содержаниями двух компонентов в двух фазах. Таблица для этого случая имеет следующий вид:

$$\begin{array}{c|c} M_1^0 & M_2^0 \\ \hline m_1^\alpha & m_2^\alpha \\ m_1^\beta & m_2^\beta \end{array} \Bigg| \mu_3, \dots, \mu_k, T, p; \quad \frac{m_1^\alpha}{m_2^\alpha} = \frac{m_1^\beta}{m_2^\beta}$$

Условием экстремума здесь являются равные отношения содержаний двух компонентов в двух фазах. Если система изменяется при постоянстве всех, кроме одного из интенсивных параметров  $\mu_3, \dots, \mu_k, T, p$ , то при достижении этого соотношения каждый из них проходит через максимум или минимум. В таком экстремальном состоянии становится возможной реакция превращения одной фазы в другую при неизменном суммарном (валовом) содержании в системе масс двух первых компонентов  $m_1^0$  и  $m_2^0$ , но с изменением содержания остальных компонентов, энтропии и объема. Уравнение (9) смещенного равновесия этой реакции является вместе с тем и уравнением экстремального состояния:

$$\Delta m_3 d\mu_3 + \dots + \Delta m_k d\mu_k + \Delta S^0 dT - \Delta V^0 dp = 0. \quad (13)$$

На рис. 1, *a*, *б* под  $t_j$  может подразумеваться любой из интенсивных параметров  $\mu_3, \dots, \mu_k, T, p$ . Диаграмма подразумевает постоянство всех этих параметров, кроме одного  $t_j$ , достигающего экстремума, именно максимума (рис. 1, *a*) или минимума (рис. 1, *б*). При произвольном  $t_j$  составы двух сосуществующих фаз различны и только при экстремуме отношение  $m_1 : m_2$  в них становится одинаковым; при этом содержание остальных компонентов в них, конечно, в общем случае остается различным. При таком составе любой из параметров  $\mu_3, \dots, \mu_k, T, p$  максимален или минимален в отклонении всех его вариаций, возможных для системы данных двух фаз, если все эти интенсивные параметры, кроме одного из них, держать постоянными.

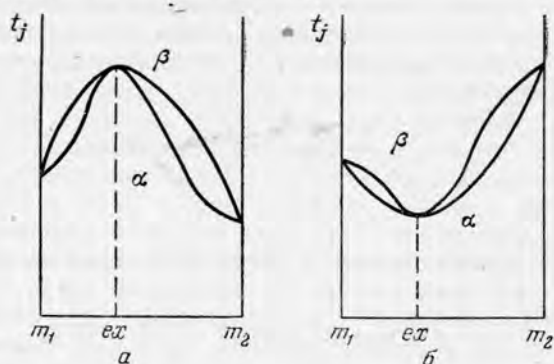


Рис. 1. Экстремальные соотношения между фазами  $\alpha$  и  $\beta$  с максимумом (*a*) и минимумом интенсивного параметра  $t_j$

Из уравнения экстремального состояния (13) видно, как изменение одних интенсивных параметров влияет на экстремальные значения других. Пусть значения всех интенсивных параметров уравнения (9 или 13) постоянны, кроме двух из них  $t_j$  и  $t_{j+1}$ . Тогда из (9) получаем:

$$\frac{dt_j}{dt_{j+1}} = \frac{-\Delta X_{j+1}^0}{X_j^0} \quad (14)$$

Если  $\Delta X_j^0$  и  $\Delta X_{j+1}^0$  имеют одинаковые знаки, т. е. реакция  $\alpha \rightarrow \beta$  сопровождается увеличением или уменьшением одновременно как  $X_j^0$ , так и  $X_{j+1}^0$ , то повышение  $t_{j+1}$  понижает  $t_j$  и наоборот. Так, например, если реакция идет с поглощением одновременно  $m_3$  и  $m_4$ , то повышение  $\mu_4$ , благоприятствуя реакции, понижает экстремальное значение  $\mu_3$ . Если реакция сопровождается поглощением  $m_3$  и тепла (увеличением  $S^0$ ), то повышение  $\mu_3$  понижает экстремальную температуру и наоборот. В отношении объема нужно принять во внимание, что для симметрии формул нами приписан объему отрицательный знак, так что увеличение объема равносильно уменьшению соответствующего обобщенного параметра. Поэтому, если, например, реакция сопровождается поглощением  $m_3$  и увеличением объема, то увеличение давления увеличивает экстремальное значение  $\mu_3$  и, наоборот, увеличение  $\mu_3$  увеличивает экстремальное значение для  $p$ . При изменении более чем одного параметра ряда  $\mu_3, \dots, \mu_k, T, p$  изменяется, конечно, и соотношение  $m_1 : m_2$  в экстремальном составе фаз.

На рис. 2, *a*, *б* по абсциссе отложено соотношение содержаний компонентов 1 и 2, а по ординате — величина одного из экстенсивных валовых параметров  $X_j^0$  ( $j = 3, \dots, k + 2$ ), причем для сохранения барицентрических свойств диаграммы по ординате откладывается отношение

$X_j^0: (m_1 + m_2)$ . Экстремальные составы с одинаковым отношением  $m_1: m_2$  в сосуществующих фазах свяжутся на рис. 2, а, б вертикальной коннодой. Поскольку эта линейная зависимость не распространяется на удельные

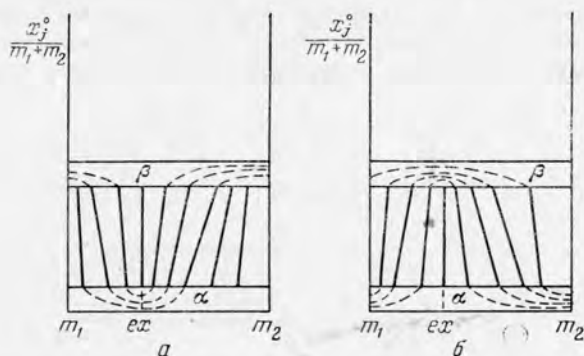


Рис. 2. Экстремальные соотношения между фазами  $\alpha$  и  $\beta$  на прямоугольной диаграмме  $m_1 - m_2 - X_j^0$ . Пунктирные линии и конноды намечают расположение линий равных значений интенсивного параметра  $t_j$  ( $\mu_j, T, p$ ), сопряженного с  $X_j^0$

параметры  $x_j$ , фаз, то  $X_j$  для двух фаз будет различно. На рис. 2, а, б имеется в виду случай, когда в обеих фазах компоненты 1 и 2 замещают друг друга изоморфно, не влияя на содержания других компонентов. Показана также схема расположения коннод и проходящих через них линий

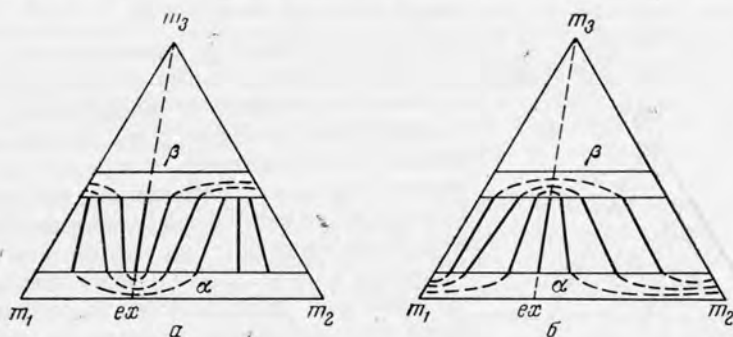


Рис. 3. Экстремальные соотношения фаз  $\alpha$  и  $\beta$  на диаграмме составов

равных  $t_j^*$  для случая экстремума с максимальным  $t_j$  (рис. 2, а соответствует случаю рис. 1, а) и случая минимального  $t_j$  (рис. 2, б соответствует рис. 1, б).

На рис. 3, а, б те же соотношения даны на треугольной диаграмме составов  $m_1, m_2, m_3$ . При пропорциональности  $m_1$  и  $m_2$  в двух сосуществующих фазах  $\alpha$  и  $\beta$  состояние экстремально; составы двух фаз расположатся на луче, проведенном из вершины  $m_3$ ; химический потенциал  $\mu_3$  для экстремального состояния максимален (рис. 3, а) или минимален (рис. 3, б).

Если изоморфизм компонентов 1 и 2 неполный, то диаграммы с экстремумом могут иметь более сложный вид (например, рис. 4). Однако принципиальные особенности экстремальных двухфазовых систем могут быть выяснены и на более простых диаграммах.

Возьмем двухфазовую систему при условии  $dt_4 = \dots = dt_n = 0$ , что дает систему уравнений Гиббса-Дюгема (2):

$$\begin{aligned} x_1^\alpha dt_1 + x_2^\alpha dt_2 + x_3^\alpha dt_3 &= 0 \\ x_1^\beta dt_1 + x_2^\beta dt_2 + x_3^\beta dt_3 &= 0. \end{aligned}$$

Применяя формулы Крамера, получим:

$$\frac{dt_1}{\begin{vmatrix} x_2^\alpha & x_3^\alpha \\ x_2^\beta & x_3^\beta \end{vmatrix}} = \frac{dt_2}{\begin{vmatrix} x_3^\alpha & x_1^\alpha \\ x_3^\beta & x_1^\beta \end{vmatrix}} = \frac{dt_3}{\begin{vmatrix} x_1^\alpha & x_2^\alpha \\ x_1^\beta & x_2^\beta \end{vmatrix}}$$

и далее:

$$\frac{dt_3}{dt_1} = \frac{\left(\frac{x_1}{x_2}\right)^\alpha - \left(\frac{x_1}{x_2}\right)^\beta}{\left(\frac{x_3}{x_2}\right)^\beta - \left(\frac{x_3}{x_2}\right)^\alpha}; \quad \frac{dt_3}{dt_2} = \frac{\left(\frac{x_2}{x_1}\right)^\alpha - \left(\frac{x_2}{x_1}\right)^\beta}{\left(\frac{x_3}{x_1}\right)^\alpha - \left(\frac{x_3}{x_1}\right)^\beta} \quad (15)$$

и, в частности, при  $x_1, x_2, x_3$ , означающих содержания  $m_1, m_2, m_3$ :

$$\frac{d\mu_3}{d\mu_1} = \frac{\left(\frac{m_1}{m_2}\right)^\alpha - \left(\frac{m_1}{m_2}\right)^\beta}{\left(\frac{m_3}{m_2}\right)^\beta - \left(\frac{m_3}{m_2}\right)^\alpha}; \quad (16^1)$$

$$\frac{d\mu}{d\mu_2} = \frac{\left(\frac{m_2}{m_1}\right)^\alpha - \left(\frac{m_2}{m_1}\right)^\beta}{\left(\frac{m_3}{m_1}\right)^\beta - \left(\frac{m_3}{m_1}\right)^\alpha} \quad (16^2)$$

Пусть, как на рис. 2 и 3, фаза  $\beta$  богаче третьим компонентом, чем фаза  $\alpha$ , тогда знаменатели в формуле (16) положительны. В изоморфном ряду  $m_1 - m_2$  повышение  $\mu_1$  равнозначно с повышением отношения  $m_1 : m_2$ , то есть перемещению фигуративной точки на рис. 2 и 3 справа налево. Изменение  $\mu_3$  при этом определяется величиной числителя. Пока в фазе  $\alpha$  отношение  $m_1 : m_2$  выше, чем в фазе  $\beta$  (конноды на рис. 2 наклонены налево), обогащение фаз компонентом  $m_1$  повышает  $\mu_3$ . Если это обогащение приведет к выравниванию отношения  $m_1 : m_2$  в двух фазах (рис. 2, а) так, что числитель станет равен нулю и далее переменит знак, то  $\mu_3$  достигнет максимума и затем будет убывать, а конноды достигнут вертикального положения и далее будут наклонены направо. Это случай экстремума с максимумом  $\mu_3$  (рис. 2, а).

Нужно сказать, что эти соотношения легче выводятся геометрически, из закономерностей расположения эквипотенциальных линий на диаграммах состава, исходя из известного правила

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial m_i} \geq 0,$$

в котором знак неравенства относится к процессам изменения состава фаз, а равенства — к реакциям с изменением фазового состава [16, 13, 14].

Формулу (16) мы привели преимущественно для того, чтобы показать, что в экстремальном состоянии для одних интенсивных параметров системы имеется максимум и одновременно для других — минимум.

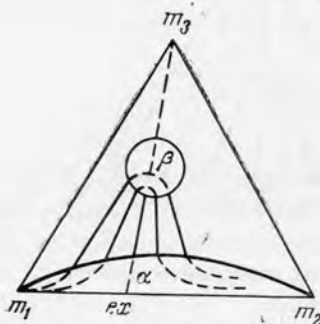


Рис. 4. Один из возможных случаев экстремального состояния между фазами  $\alpha$  и  $\beta$  на диаграмме состава

Действительно, если при повышении  $\mu_1$  и следовательно повышении отношения  $m_1 : m_2$  в сосуществующих фазах числитель в формуле (16<sup>1</sup>) переходит от положительного значения к отрицательному, то максимума в экстремальном состоянии достигают химические потенциалы тех компонентов, которыми фаза  $\beta$  богаче, чем фаза  $\alpha$ , т. е. знаменатель положителен (соответственно рис. 2, а; 3, а). Одновременно в том же экстремальном состоянии минимальны химические потенциалы тех компонентов,

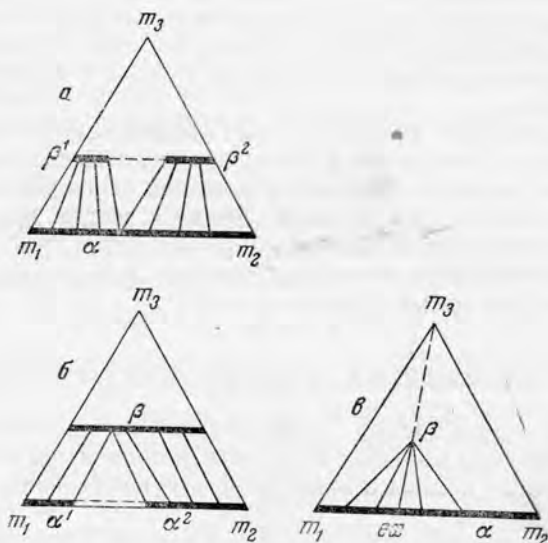


Рис. 5а, б, в. Предельные случаи экстремальных соотношений состава. При постепенном уменьшении прочности смеси  $\beta$  экстремальные соотношения (см. рис. 3, б) должны переходить к таковым (см. рис. 3, а) и наконец к неэкстремальным соотношениям (рис. 5, а). Наоборот, уменьшение прочности смеси  $\alpha$  приведет от соотношений рис. 3, а к таковым рис. 3, б и наконец к неэкстремальным соотношениям рис. 5, б. Рис. 5, в — экстремальный состав фазы  $\alpha$  в паразевисе с фазой  $\beta$  постоянного состава

содержание которых в  $\beta$  ниже, чем в  $\alpha$ , т. е. для которых знаменатель той же формулы отрицателен. (При этом не исключена возможность того, что при других значениях «внешних условий»  $t_3, \dots, t_{k+2}$  свойства изоморфных рядов  $\alpha$  и  $\beta$  изменятся, изменится наклон конноид и, быть может, для одних и тех же параметров  $t_3, \dots, t_{k+2}$  максимумы перейдут в минимумы и наоборот). Сказанное о химических потенциалах может быть конечно распространено и на экстремумы  $T$  и  $p$ .

При процессах природного минералообразования химические потенциалы некоторых более подвижных компонентов («вполне подвижные компоненты») задаются внешними условиями, подобно  $T$  и  $p$  при изотермо-изобарических процессах. Поэтому если на рис. 2 и 3 третий компонент является при данном процессе «вполне подвижным», то устойчивы будут только те составы фаз и их ассоциаций, которые лежат на соответствующей эквипотенциальной линии вполне подвижного компонента. Отсюда можно видеть те изменения минерального состава, которые вызываются повышением или понижением химического потенциала вполне подвижного компонента. В случаях фиг. 2, а и 3, а повышение химического потенциала третьего компонента приведет к замещению фазы  $\alpha$  фазой  $\beta$ , начиная с крайних по отношению  $m_1 : m_2$  членов, в то время как фаза  $\alpha$  промежуточного состава будет еще устойчива. Наоборот, в случае рис. 2, б и 3, б при повышении  $\mu_3$  замещение начнется с фазы  $\alpha$  промежуточного, экстремального состава, когда крайние составы  $\alpha$  будут еще устойчивы.

Образование для двух изоморфных рядов минералов экстремума с максимумом или минимумом для химического потенциала третьего компонента зависит от относительной прочности этих двух рядов смесей, т. е. от значительности понижения термодинамического потенциала при смешении крайних членов. В экстремуме  $\mu_3$  достигает максимума в том случае, если более высокое содержание  $m_3$  соответствует менее прочному ряду смесей, и минимума в обратном случае. Это становится наглядным при переходе к крайним случаям разрыва смесимости. Действительно, рис. 5, *a* наглядно показывает, что при уменьшении и исчезновении разрыва смесимости в серии  $\beta$  мы получим экстремум с максимумом  $\mu_3$ , а в случае рис. 5, *b* — смыкание разрыва смесимости в серии  $\alpha$  приведет к экстремуму с минимумом  $\mu_3$ .

Возможен случай экстремального состояния и тогда, когда только один из сосуществующих минералов  $\alpha$  имеет переменный состав, а состав другого  $\beta$  постоянен, то есть область его составов стягивается в точку (рис. 5, *в*). В этом случае экстремальному составу  $\alpha$  всегда будут отвечать минимальные химические потенциалы тех компонентов, которые содержатся в  $\alpha$  в меньшем количестве, чем в  $\beta$ , и, наоборот, максимальные потенциалы тех компонентов, которыми  $\alpha$  богаче, чем  $\beta$ .

### III. ЗНАЧЕНИЕ ЕДИНИЧНЫХ МОЛЬНЫХ КОЛИЧЕСТВ КОМПОНЕНТОВ

Прежде всего необходимо остановиться на значении правильного определения единичных мольных количеств компонентов, так как от них зависит вид уравнения коннод и возможность существования экстремального состояния.

Химическая энергия  $m_i \mu_i^0$  определенного количества вещества  $i$  в чистом состоянии, считаемая от определенного условного уровня (стандартного состояния атомов), является вполне объективной величиной, не зависящей от выбора единичного мольного количества. Столь же объективной является и величина  $m_i \mu_i$  химической энергии этого количества вещества в растворе, поскольку разность энергий  $m_i(\mu_i^0 - \mu_i)$  может быть определена, например, электрохимическими методами. Но величина  $\mu_i$  уже зависит от выбора единичного мольного количества, так как от этого выбора зависит число  $m_i$  мольных единиц в данном количестве вещества. Если в качестве единицы вместо  $i$  взять в  $h$  раз более крупную частицу  $hi$ , то для одного и того же вещества при той же весовой концентрации очевидно, что и энергия, приходящаяся на одну частицу или на одну грамм-молекулу, возрастает тоже в  $h$  раз:

$$\mu_{hi}^0 = h\mu_i^0; \quad \mu_{hi} = h\mu_i,$$

Химический потенциал компонента в растворе может быть выражен через его активность  $a_i$  следующим образом:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i.$$

Сочетая эту формулу с предыдущей, получим:

$$\mu_{hi} = \mu_{hi}^0 + RT \ln a_{hi} = h\mu_i^0 + RT \ln a_i^h,$$

откуда

$$a_{hi} = a_i^h,$$

то есть при той же весовой концентрации активность вещества с увеличением его частиц уменьшается (поскольку  $a < 1$ ).

Выразим еще активность через произведение мольной доли  $x_i$  на коэффициент активности  $f_i$

$$a_{hi} = f_{hi} x_{hi} = a_i^h = f_i^h x_i^h. \quad (18)$$

В достаточно разведенном растворе  $x_i \cong h x_{hi}$ . Поэтому из (18):

$$f_{hi} = f_i^h h^h x_{hi}^{h-1}. \quad (19)$$

Пусть вещество в растворе в действительности находится в виде частиц  $i$  и раствор идеален, то есть при любой концентрации  $f_i = 1$ . Тогда в отношении предполагаемых частиц  $h_i$  раствор не может быть идеален, так как для таких частиц коэффициент активности зависит от концентрации, согласно (19):

$$f_{hi} = h^h x_{hi}^{h-1} \quad (f_i = 1). \quad (20)$$

То же получим и при одновременном изменении в  $h$  раз единичных мольных количеств всех компонентов смеси. При этом мольные доли компонентов, конечно, не изменяются. Поэтому из (18) следует

$$f_{hi} = f_i^h x_{hi}^{h-1}; \quad f_{hi} = x_{hi}^{h-1} \quad (f_i = 1), \quad (21)$$

т. е. если в отношении компонентов  $a, b, \dots$  смесь идеальна, то в отношении компонентов  $ha, hb, \dots$  свойства идеальности теряются, так как коэффициенты активности становятся не только отличны от единицы, но и зависимы от концентрации. Естественно, что в выше приведенных формулах число  $h$  может быть как больше, так и меньше единицы.

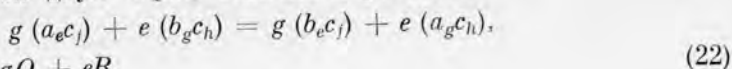
Таким образом, единичные мольные количества компонентов имеют вполне реальное значение и не могут выбираться произвольно. В частности, решающее значение имеет правильный выбор единичных мольных количеств компонентов изоморфных смесей при составлении уравнений возможных реакций между ними, так как от этого выбора зависит вид константы равновесия и прогноз в отношении расположения коннод и наличия или отсутствия экстремальных состояний. Вопрос о правильном выборе мольных количеств минералов требует специального исследования с точки зрения кристаллохимии и статистической физики. По-видимому, следует брать количества, соответствующие «миналам» минералов, то есть простейшим формулам их крайних членов. Но этот вопрос нерешенный и в разрешении его, в частности, может помочь исследование экстремальных состояний.

#### IV. УРАВНЕНИЯ КОННОД И ЭКСТРЕМАЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ

В последнее время многими авторами было установлено, что минералы — изоморфные смеси часто по некоторым свойствам приближаются к идеальным смесям. Это было показано, например, для оливинов и ортопироксенов [15], для актинолита, клинопироксена, ортопироксена [21]. Появился ряд работ по константам равновесия реакций между членами изоморфных серий минералов, определяющим расположение коннод на диаграммах состава [25, 15, 19, 20]. Расположение коннод привлекает к себе внимание потому, что оно может быть использовано в качестве геологического термометра, как указывалось упомянутыми авторами. Здесь мы остановимся на уравнениях коннод в связи с проблемой экстремумов.

Рассмотрим равновесие между двумя рядами изоморфных смесей типа  $(a, b)_e c_f$  и  $(a, b)_g c_h$ , в которых конечными членами являются миналы  $P(a_e c_f)$ ,  $Q(b_e c_f)$ ,  $R(a_g c_h)$ ,  $S(b_g c_h)$  (рис. 6).

Между членами двух серий возможна реакция:



т. е.  $gP + eS = gQ + eR$ .

Условие равновесия этой реакции:

$$g\mu_P + e\mu_S - g\mu_Q - e\mu_R = 0$$

$$\ln K = \ln \frac{a_P^g \cdot a_S^e}{a_Q^g \cdot a_R^e} = \frac{-\Delta G^0}{RT}, \quad (23)$$

где  $G^0 = g\mu_Q^0 + e\mu_R^0 - g\mu_P^0 - e\mu_S^0$  — изменение потенциала Гиббса при реакции между крайними (чистыми) членами смесей.

В случае идеальных изоморфных смесей активности миналов равны их мольным долям  $x$  в смеси. Имея в виду, что  $x_P = 1 - x_Q$ ,  $x_R = 1 - x_S$ , из (23) получаем:

$$K = \frac{(1 - x_Q)^g x_S^e}{x_Q^g (1 - x_S)^e}. \quad (24)$$

Наиболее прост случай, когда  $g = e = 1$  [серии  $(a, b) c_j$  и  $(a, b) c_h$ ]. Тогда

$$K = \frac{1 - x_Q}{x_Q} : \frac{1 - x_S}{x_S}. \quad (25)$$

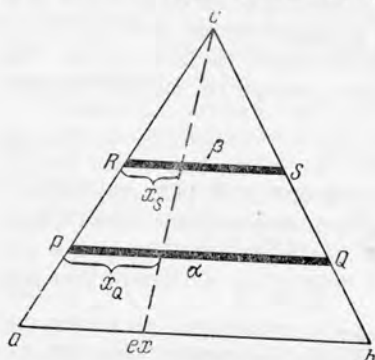


Рис. 6. График к выводу уравнения коннод (см. объяснения в тексте)

Для определения сосуществующих составов в этом случае может быть применен следующий графический метод. Отрезки  $PQ$  и  $RS$ , на которых надо наметить барицентрические проекции сосуществующих составов, проводятся под произвольным углом так, чтобы точки  $P$  и  $R$  совпадали (рис. 7). Затем проведем прямую через точки  $Q$  и  $S$  и прямую через одну пару точек сосуществующих промежуточных составов  $x_Q$  и  $x_S$ .

Пересечение этих двух прямых даст центр проекции  $C$  (рис. 7). Любой луч, проведенный из  $C$ , намечает на отрезках  $PQ$  и  $RS$  два соответствующих друг другу состава, например  $x_Q^1$  и  $x_S^1$ , так как по свойству проективного соответствия:

$$\frac{x_S^1}{1 - x_S^1} : \frac{x_Q^1}{1 - x_Q^1} = \frac{x_S}{1 - x_S} : \frac{x_Q}{1 - x_Q} = K.$$

Уравнение константы равновесия  $K$  (23) определяет расположение коннод. Для экстремального состояния должно быть  $x_Q = x_S$ , при неравенстве их нулю или единице.

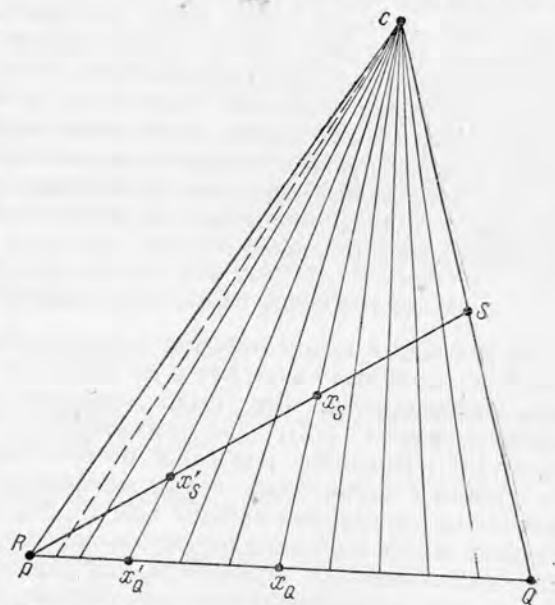


Рис. 7. Построение проективного соответствия между двумя рядами составов  $PQ$  и  $RS$

При  $g = e = 1$  уравнение (23) дает:

$$(1 - x_Q) x_S - K x_Q (1 - x_S) = 0,$$

откуда при  $x_Q = x_S$ :

$$(1 - x) x (1 - K) = 0.$$

Это квадратное уравнение, которое при  $K = -1$  имеет только два решения:  $x_1 = 1$ ;  $x_2 = 0$ . Третье решение, которое соответствовало бы экстремуму, в этом случае невозможно. При  $K = 1$  уравнение удовлетворяется при любом  $x$ , то есть в любой паре сосуществующих составов соотношения крайних членов равны. Экстремальное состояние этим тоже исключается.

При  $g = 1$ ;  $e = 2$  (или наоборот) и  $x_Q = x_S$  уравнение (23) переходит в кубическое:

$$x(1 - x) [x(K + 1) - K] = 0$$

с тремя корнями:  $x_1 = 0$ ;  $x_2 = 1$ ;  $x_3 = \frac{K}{K+1}$ . Последнее решение всегда вещественное и соответствует экстремальному составу.

При  $g = 1$ ;  $e = 3$ ;  $K$  (23) преобразовывается в следующее уравнение четвертой степени:

$$x(1 - x) [x(1 - K) + K] [x(1 + K) - K] = 0$$

со следующими четырьмя корнями:

$$x_1 = 0; x_2 = 1; x_3 = \frac{1}{1 + K}; x_4 = \frac{1}{1 - K}$$

Так как  $K$  всегда положительно и вещественно, то при  $K > 1$  имеем два экстремума, а при  $K < 1$  корень  $x_4$  отрицателен, то есть между составами  $P - Q$  и  $R - S$  имеем лишь одно экстремальное состояние.

При произвольном значении  $g$  и  $e$  для определения возможного числа экстремальных состояний преобразуем уравнение (24) следующим образом (если  $e > g$ ):

$$(1 - x)^g x^g [x^{e-g} - K(1 - x)^{e-g}] = 0.$$

Первые два множителя независимо от степени  $g$  дадут два корня:  $x_1 = 0$  и  $x_2 = 1$ . Остальные решения представят корни уравнения  $(e - g)$ -й степени и число их будет  $e - g$ . Это определяет наибольшее возможное число экстремальных составов. Но отсюда надо вычесть число отрицательных и комплексных корней, не отвечающих экстремальным составам.

Итак, наибольшее возможное число экстремальных пар составов в ряду идеальных смесей  $P - Q$  и  $R - S$  равно абсолютному значению разности  $e - g$  чисел, отвечающих числу атомов двух изоморфных элементов в миналах двух реагирующих серий.

Как известно, дифференцированием уравнения (23) по  $T$  и  $p$  можно получить зависимость константы равновесия  $K$  от  $T$  и  $p$ :

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H^0}{RT^2}; \quad \left(\frac{\partial \ln K}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta V^0}{RT},$$

где  $\Delta H^0$  — изменение энтальпии (теплосодержания), а  $\Delta V^0$  — изменение объема при реакции (22) между крайними (чистыми) членами двух серий.

## V. ПРИМЕРЫ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ СООТНОШЕНИЙ В МИНЕРАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ

Несомненно, что среди минералов экстремальные составы обычны, но они мало изучены. Очень интересны соотношения между оливинами и ортопироксенами. Эта система ранее других изучалась Рамбергом и Деворе [25], которые представляли реакцию между их крайними членами как обмен ионами  $Fe^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ :

$MgSi_{1/2}O_2 + FeSiO_3 = FeSi_{1/2}O_2 + MgSiO_3$ ;  $Fo + Fs = Fa + En$ ,  
что приводит к уравнению константы равновесия:

$$K = \frac{x_{Fa}(1 - x_{Fs})}{(1 - x_{Fa})x_{Fs}},$$

где  $x_{Fa}$  — мольная доля фаялита в оливине, а  $x_{Fs}$  — доля ферросилита ( $FeSiO_3$ ) в ортопироксене. Это уравнение второй степени и, как мы видели выше, при  $x_{Fa} = x_{Fs}$  не допускает иного решения, кроме 1 и 0, то есть экстремальное соотношение составов при идеальности смесей невозможно. Вместе с тем интересный фактический материал, приводимый авторами, показал, что при определенном  $x_{Fa}$  железистость оливина и ортопироксена совпадает, что авторы объяснили отступлением от идеальности смесей.

Позднее Бартоломе [15] показал, что оливины и ортопироксены близки к идеальным изоморфным смесям. Взяв уравнение реакции между крайними членами (миналами) этих двух серий в виде



он получил следующее уравнение константы равновесия:

$$K = \frac{x_{Fa}(1 - x_{Fs})^2}{(1 - x_{Fa})x_{Fs}^2}$$

и, основываясь на данных о составах сосуществующих в горных породах минералов, показал, что обычное расположение коннод хорошо соответствует этой константе. Исходя из термических констант крайних магnezиальных и железистых членов этих соединений, а также принимая во внимание экспериментальные и геологические данные, Бартоломе определил величину константы  $K$  для различных температур. Для температур ниже  $1000^\circ$  он оценивает  $K \cong 1,5$ . Отсюда получается, что железистость оливина и ортопироксена должна сравняться при

$$x = \frac{1}{K + 1} = 0,4,$$

то есть при 40% железистых миналов, что будет соответствовать экстремуму с минимумом  $\mu_{SiO_2}$ . Следовательно, при диффузионном привносе в оливиновую породу кремнезема легче всего, то есть при минимальном  $\mu_{SiO_2}$ , будет возникать гиперстен с 40% железистого минала.

Ряд авторов изучали распределение магния и железа между сосуществующими ортопироксеном и клинопироксеном [26, 23, 22, 20, 16, 20], актинолитом, куммингтонитом, клинопироксеном, ортопироксеном [20], ортопироксеном и гранатом [19]. Все эти авторы, вслед за Рамбергом и Деворе, при составлении констант равновесия принимали в качестве единичных мольных количеств минералов таковые, приходящиеся на один грамм-атом магния или железа. Если изоморфные смеси действительно приближаются к идеальности в отношении таких мольных количеств, то, как мы видели, экстремальные соотношения их составов исключаются. Бартоломе показал неправильность такого подхода к реакциям между оливином и ортопироксеном. Необходим более обоснованный подход к выбору единичных мольных количеств компонентов изоморфных смесей,

поскольку от него зависит идеальность или неидеальность смесей и вид констант равновесия. В отдельных случаях, например, в соотношениях между клиношироксенами и ортопироксенами, петрологические данные несомненно подтверждают отсутствие экстремальных соотношений, но в других случаях необходимы дальнейшие исследования.

Для системы изоморфных смесей — щелочной полевой шпат и нефелин — Гамильтон и Маккензи дали такое расположение коннод, при котором намечается экстремальный состав при соотношении в нефелине и полевоом шпате  $\frac{K}{Na+K}$  около 10% [18].

Для петролога наиболее интересны такие экстремальные составы, при которых максимальны или минимальны химические потенциалы наиболее подвижных из породообразующих компонентов — воды, углекислоты, щелочных металлов и прочих. Это видно из следующих соображений.

Пусть между двумя изоморфными сериями  $PQ$  и  $RS$ , отличающимися содержанием компонента  $c$ , экстремальные соотношения отсутствуют и, следовательно, все конноды, кроме двух крайних, наклонены в одну сторону, например налево (рис. 8), соответственно более высокому отношению  $a/b$  в минерале  $PQ$ , чем в сосуществующем минерале  $RS$ . Если при изменении породы повышение химического потенциала  $\mu_c$  вызывает замещение минерала  $PQ$  минералом  $RS$ , то прежде всего может подвергнуться замещению крайний член  $Q$  и наиболее богатые им члены серии  $PQ$ , так как такое замещение начнется при наиболее низком  $\mu_c$ . По мере повышения  $\mu_c$  начнут замещаться члены  $PQ$  смешанного состава, при устойчивости наиболее богатых минералов  $P$  членов. Для возникновения наиболее богатых минералом  $R$  членов серии  $RS$  потребуется наиболее высокий потенциал  $\mu_c$ .

Если между членами двух изоморфных для компонентов  $m_1$  и  $m_2$  серий  $\alpha$  и  $\beta$  имеются экстремальные соотношения с максимумом для химического потенциала  $\mu_3$  третьего компонента (рис. 2,  $a$ ; 3,  $a$ ), то повышение  $\mu_3$  вызовет прежде всего замещение крайних по соотношению  $m_1 : m_2$  членов ряда  $\alpha$ , тогда как промежуточные члены ряда будут еще устойчивы. Наиболее высокого потенциала  $\mu_3$  потребует замещение  $\alpha$ -экстремального состава. Наоборот, если между сериями  $\alpha$  и  $\beta$  имеется экстремум с минимумом  $\mu_3$ , то при повышении  $\mu_3$  легче всего произойдет замещение  $\alpha$ -экстремального состава, тогда как для замещения крайних членов ряда  $\alpha$  потребуются наиболее высокие значения  $\mu_3$ .

При метаморфизме горных пород понижение температуры равносильно повышению химического потенциала воды [6]. Оно вызывает замещение безводных феррических минералов водосодержащими — амфиболами, биотитом, хлоритом. Возникает вопрос, в какой последовательности при постепенном понижении температуры становятся устойчивы члены этих групп минералов? Из амфиболов и слюд при понижении температуры как будто прежде всего становятся устойчивыми промежуточные по соотношению  $Fe/Mg$  члены, что говорит в пользу существования у них экстремальных соотношений  $Fe/Mg$ , с минимумом  $H_2O$  (соответственно рис. 2,  $b$ ; 3,  $b$ ). Вероятно, среди серий феррических минералов экстремальные соотношения достаточно широко распространены.

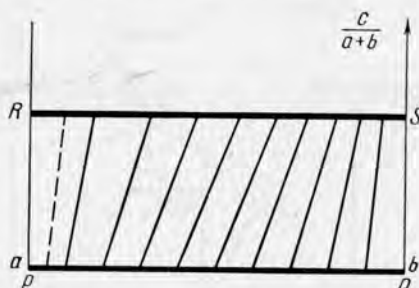


Рис. 8. Расположение коннод между двумя идеальными изоморфными сериями составов  $PQ$  и  $RS$  при отсутствии экстремума. Составы двух серий находятся в проективном соответствии, отвечая построению рис. 7

Интересны соотношения между биотитом и гиперстеном в гранулитовой фации метаморфизма. На основании измеренных показателей преломления сосуществующих в архее Прибайкалья биотитов и гиперстенов и определения их состава по существовавшим тогда диаграммам оптических свойств, мной первоначально было сделано заключение, что в сосуществующих парах биотит более железист, чем гиперстен. Позднее В. П. Костюк [10] показал, что при применении более новых диаграмм оптических свойств этот вывод становится сомнительным. И действительно, опубликованные единичные пары анализов сосуществующих биотита и гиперстена из чарнокитовых пород разных стран скорее говорят о

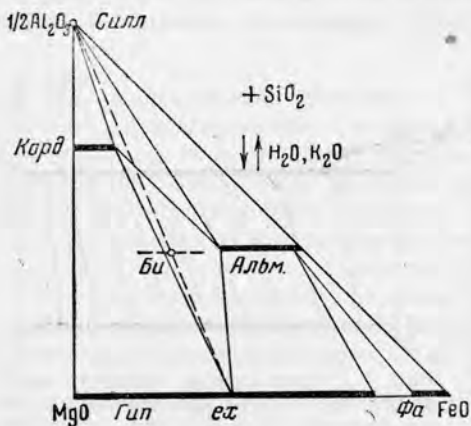


Рис. 9. Парагенетические соотношения минералов в гнейсах архея Восточной Сибири

Алм — альмандин; Гип — гиперстен; Корд — кордиерит; Силл — силлиманит; Фа — фаялит; Би — наиболее высокотемпературный биотит; ассоциация такого биотита с гиперстеном экстремальна

ний чарнокитовых пород, данных по этому вопросу недостаточно. Все же существующие данные по парагенезисам пород гранулитовой фации архея Восточной Сибири в соединении с теоретическими соображениями позволяют сделать некоторые предварительные выводы, хотя и нуждающиеся в проверке.

Состав биотита может быть представлен на диаграмме  $MgO - FeO - 1/2 Al_2O_3$  при вполне подвижных  $H_2O$  и  $K_2O$  (рис. 9). При наиболее высоких температурах метаморфизма биотит любого состава неустойчив, вместо него устойчива ассоциация кордиерит — альмандин — гиперстен, изредка встречающаяся в архейских гнейсах Алданского массива и Прибайкалья [2, 3, 9]. Несравненно более широко развиты гнейсы, в которых обычен биотит, часто в парагенезисе с гиперстеном, причем биотит только среднего по соотношению  $FeO/MgO$  состава. Так как наблюдения показывают, что биотит всегда более железист, чем сосуществующий с ним кордиерит, и всегда более магниен, чем сосуществующий с ним альмандин, то точка состава биотита, прежде всего становящегося устойчивым при понижении температуры, должна лежать внутри поля кордиерит — альмандин — гиперстен (рис. 9). Этому треугольнику отвечает определенный состав гиперстена с содержанием железистого минала около 41% [2, 3, 10, 11]. Для ассоциаций биотита с гиперстеном это будет экстремальный состав и, следовательно, железистость наиболее высокотемпературного биотита тоже должна отвечать 41%. Действительно, химический анализ биотита

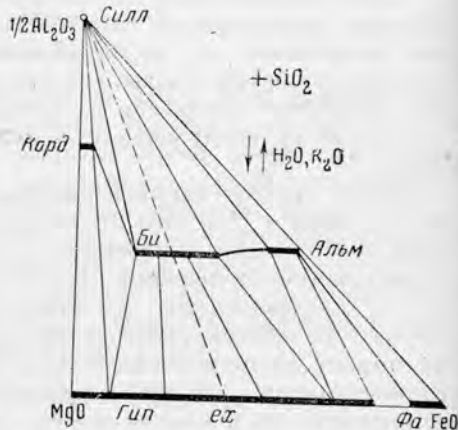


Рис. 10. Менее высокотемпературное состояние системы фиг. 9

большой магниальности биотита, а не гиперстена. Но вообще, несмотря на большое количество имеющихся обстоятельных исследований

из близкой ассоциации биотитово-кордиеритово-гранатового плагиогнейса дал 42% железистости [11]. Этот биотит, как наиболее высокотемпературный, отвечает минимальному химическому потенциалу  $H_2O$ . Отсюда следует, что расположение коннод должно отвечать рис. 2, б; 3, б, т. е. при сверхэкстремальной железистости минералов биотит должен быть более магнезиален, чем сосуществующий с ними гиперстен, а при доэкстремальной железистости минералов соотношения должны быть обратными (рис. 10). Этот вывод можно получить и применяя формулу (16), имея в виду, что с приближением к экстремуму  $d\mu_{H_2O} : d\mu_{FeO}$  для биотита должно быть отрицательным, а при удалении — положительным, поскольку в экстремуме  $\mu_{H_2O}$  минимально. Рис. 10 относится к более низкой температуре, чем рис. 9. К сожалению, в последней моей статье о парагенезисах чарнокитовых пород [9] эти соображения учтены не в полной мере, и поэтому приводимые там схематические диаграммы парагенезисов в отношении железистости биотита не точны.

Поскольку в экстремальном биотите потенциал  $H_2O$  минимален, то, как следует из формулы (16), и для всех других компонентов, содержащихся в биотите в большем количестве, чем в гиперстене, потенциал в экстремальном биотите должен быть минимален. В особенности это относится к  $K_2O$ .

В пользу существования экстремального состава биотита с минимальными потенциалами  $H_2O$  и  $K_2O$  говорят и данные по распространению различных типов биотитов. В высокотемпературных породах с гиперстеном или без него встречается, как правило, биотит средней железистости. Магнезиальные разности (флогопиты) в кварцсодержащих породах появляются только при низкотемпературных условиях. С другой стороны, железистые разности биотита (лепидомеланы и др.) появляются в высокотемпературных ассоциациях только в щелочных породах, то есть при повышенном потенциале  $K_2O$ .

Приведем еще один пример экстремального состояния, на который обратил мое внимание Л. Л. Перчук, за что выражаю ему благодарность. Это ассоциация плагиоклаза с нефелином и диопсидом. В плагиоклазе состава 50%  $Ан$  соотношение  $SiO_2 : Al_2O_3 : CaO$  такое же, как в определенной ассоциации нефелина с диопсидом (рис. 11), так что при ассоциации его с нефелином и диопсидом имеется линейная зависимость между содержанием трех компонентов в трех минералах, то есть здесь имеем экстремум. Поскольку ассоциация диопсид + нефелин богаче  $Na_2O$ ,  $MgO$  и  $FeO$ , чем плагиоклаз с 50%  $Ан$ , то потенциалы этих компонентов в экстремальной ассоциации будут минимальны сравнительно с таковыми в ассоциациях диопсида и нефелина как с более кислыми, так и с более основными плагиоклазами. Поэтому если повышение потенциала натрия или (при высоком потенциале натрия) повышение потенциала магния или железа вызывают замещение плагиоклаза нефелином с диопсидом, то прежде всего будет замещаться лабрадор, а нефелин с диопсидом будут ассоциировать со все более кислыми или все более основными плагиоклазами.

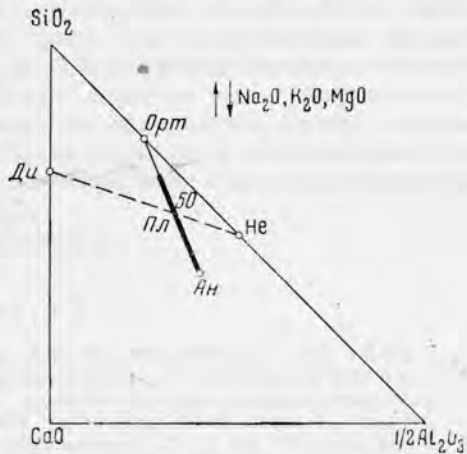


Рис. 11. Экстремальная ассоциация нефелина с диопсидом и плагиоклазом с 50%  $Ан$

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несомненно, что при дальнейшем развитии анализа парагенезисов минералов будут установлены многочисленные случаи экстремальных состояний. Понимание их важно во многих отношениях. Оно совершенно необходимо для того, чтобы выяснить сложные закономерности парагенезисов, образования и замещения минералов переменного состава, в их зависимости от температуры, давления, химических потенциалов более подвижных компонентов. Поскольку экстремальные составы зависят от температуры, давления и потенциалов подвижных компонентов, установление экстремальных составов для определенных минералов в определенных условиях послужит новой константой, позволяющей судить о внешних условиях минералообразования. Наконец, наличие или отсутствие экстремальных составов бросает свет на вопросы природы минеральных смесей, на молекулярное состояние вещества в них, на порядок химических реакций, возможных между ними, то есть на вопросы кристаллохимии минералов переменного состава.

*Институт геологии рудных месторождений,  
петрографии, минералогии и геохимии АН СССР*

## Л и т е р а т у р а

1. Гиббс Дж. В. Термодинамические работы. ГИТТЛ, 1950.
2. Коржинский Д. С. Парагенетический анализ кварцсодержащих, бедных кальцием кристаллических сланцев архейского комплекса Южного Прибайкалья.— Записки Всес. мин. об-ва, 1936, ч. 65, вып. 2.
3. Коржинский Д. С. Подвижность и инертность компонентов при метасоматозе.— Изв. АН СССР, серия геол., 1936, № 1.
4. Коржинский Д. С. Соотношение между минералогическим составом и величиной химических потенциалов компонентов.— Записки Всес. мин. об-ва, 1944, ч. 73, вып. 1.
5. Коржинский Д. С. Термодинамические потенциалы открытых систем и пример их применения в геохимии.— Известия сектора физ.-хим. анализа, 19, 1949.
6. Коржинский Д. С. Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. Изд-во АН СССР, 1957.
7. Коржинский Д. С. Экстремальные состояния в системах с вполне подвижными компонентами.— ЖФХ, 1958, 32, вып. 7.
8. Коржинский Д. С. Дополнительные замечания об экстремальных состояниях (ответ А. В. Сторонкину).— ЖФХ, 1960, 34, вып. 7.
9. Коржинский Д. С. Роль щелочности в образовании чарнокитовых гнейсов.— Труды Вост.-Сиб. геол. ин-та, серия геол., 1961, вып. 5.
10. Костюк В. П. Парагенетический анализ кристаллических пород в Подолни в районе г. Винница. Изд-во АН УССР, 1955.
11. Лавренко Е. И. Парагенетические соотношения в богатых глиноземом кристаллических сланцах и гнейсах Алдаского комплекса.— Записки Всес. минер. об-ва, 1957, ч. 86, № 1.
12. Сторонкин А. В. Об условиях термодинамического равновесия многокомпонентных систем. Изд-во ЛГУ, 1948.
13. Сторонкин А. В. и Шульц М. М. Об изменении химических потенциалов и парциальных давлений компонентов тройных двухфазовых систем при изотермо-изобарическом изменении составов.— Вестник ЛГУ, 1954, № 11; 1956, № 2.
14. Сторонкин А. В. и Шульц М. М. Некоторые вопросы термодинамики многокомпонентных гетерогенных систем. III. О связи между изменениями химических потенциалов компонентов и изотермическими изменениями состава фаз.— ЖФХ, 1960, 34, № 10.
15. P. Bartholomé. L'interprétation pétrogenétique des associations d'olivine et d'orthopyroxène.— Annales de la Soc. Geol. de Belgique, 1960, 83, Juillet.
16. Vrogh G. M. Co-existing Pyroxenes in igneous assemblages: a re-evaluation of the existing data on tie-line orientation.— Geol. Mag., 1961, 98, N 4.
17. Jouguet E. Ecole Polytechn. (Paris) 2-e series, 1921, N 21.
18. Hamilton D. L., Mackenzie W. S. Nepheline solid solutions in the system  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{KAlSi}_3\text{O}_8 - \text{SiO}_2$  — J. of Petrology, 1960, 1, N 1.
19. Kretz R. The distribution of certain elements among coexisting calcic pyroxenes, calcic amphiboles and biotites in skarns.— Geochim. et Cosmochim. Acta, 20, 1960, N 3/4.

20. K r e t z R. Some applications of thermodynamics to coexisting minerals of variable composition. Examples: orthopyroxen—clinopyroxene and orthopyroxene — garnet.— *J. Geol.*, 1961, 69, N 4.
21. M u e l l e r R. F. Analysis of relations among Mg, Fe and Mn in certain metamorphic minerals.— *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 25, 1961, N 4.
22. M u i r L. D., T i l l e y C. E. The compositions of coexisting pyroxenes in metamorphic assemblages.— *Geol. Mag.*, 1958, 95, N 5.
23. O ' H a r a M. J. Coexisting pyroxenes in metamorphic rocks.— *Geol. Mag.*, 1960, 97, N 6.
24. P r i g o g i n e J., D e f a y R. Thermodynamique chimique. T. 1—2. Paris, 1950.
25. R a m b e r g H., D e v o r e G. W. The distribution of  $Fe^{++}$  and  $Mg^{++}$  in coexisting olivines and pyroxenes.— *J. Geol.*, 1951, 59, N 3.
26. W i l s o n A. F. Co-existing pyroxenes: some causes of variation and anomalies in the optically derived compositional tie-lines, with particular reference to charnockite rocks. — *Geol. Mag.*, 1960, 97, N 1.

*А. А. Полканов*, *В. А. Масленников*,  
*Г. О. Глебова-Кульбаха*, *К. А. Шуркин*

**ВЕДУЩАЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ НАПРАВЛЕННОСТЬ  
ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ГРАНИТОВ**  
(на примере докембрийских гранитов восточной части  
Балтийского щита)

1. Одна из важнейших петрологических проблем — проблема происхождения гранитов — исторически развивалась и освещалась в борьбе двух научных направлений или школ — «плутонизма—магматизма» и «нептунизма—трансформизма». Противопоставление идей того и другого направления происходит и поныне. Однако общий прогресс науки, в том числе достижения последних лет в области экспериментальной и теоретической физической химии, с одной стороны, и все большее и большее накопление по-новому осмысливаемого эмпирического геологического материала, с другой стороны, привели к тому, что в настоящее время назрела необходимость новой переоценки взглядов и представлений на целый ряд природных явлений, связанных с образованием гранитов. При этом «соотношение сил» между магматизмом и трансформизмом коренным образом изменяется в пользу магматизма. Правильное решение проблемы определено возможностью использования количественно-минералогических составов горных пород как показателей фазовых и физико-химических соотношений и условий их образования.

2. Выдающимся успехом последних лет в области экспериментальной физической химии явилось исследование фазовых превращений в силикатных системах с участием воды, то есть в условиях, приближающих эксперимент к естественным природным процессам. Для проблемы гранита первостепенное значение имеют работы Боуэна и Таттла по изучению системы альбит — ортоклаз — кварц — вода [18, 19], а также ряд последующих работ других авторов, в известной мере дополняющих и детализирующих исследования Боуэна и Таттла [20, 21, 22, 23]. Все эти исследования внесли в петрологию гранитов современную физико-химическую основу анализа процесса их кристаллизации, давая возможность установить как особенности эволюции магматического расплава на ранних стадиях кристаллизации, так и особенности конечных стадий формирования гранита, включая автометасоматические процессы.

3. Лаборатория геологии докембрия АН СССР, начиная с 1956 г., проводит систематические геолого-петрологические и геохронологические исследования гранитов восточной части Балтийского щита (Кольский полуостров и Карелия). Эти работы значительно расширили и углубили познание закономерностей развития докембрийского кислого магматизма на изученной территории. Вместо известных здесь ранее трех возрастных групп гранитов установлено не менее 5—6 разновозрастных эпох маг-

матической деятельности в рамках раннего докембрия (до образования готских и рифейских формаций), причем внутри каждого геохронологического подразделения выделяются различные типы гранитоидов, отличающихся по геолого-структурному положению и петрологическим особенностям [1, 6]. Геология и петрография гранитов оказались более разнообразными, чем это представлялось прежде. Наряду с этим выяснились также и общие черты петрологии гранитов, которые отражают ведущие закономерности процесса их образования.

В табл. 1 представлены все выделенные группы гранитов изученных районов Кольского полуострова и Карелии с краткой геолого-структурной и петрографической характеристикой.

4. Перечисленные в табл. 1 граниты по геологическим признакам разделяются на два генетических типа.

Первый тип — граниты, слагающие тела и жилы, для которых совокупность структурных и петрографических данных (секущие эруптивные контакты, смещенные ксенолиты, несогласные соотношения внутренней структуры со структурной рамой, активные контактовые воздействия, эндоконтактовые изменения, микроструктурные особенности и т. д.) свидетельствуют об интрузивном магматическом образовании этих тел путем внедрения магмы, поступающей из более глубоких зон, недоступных наблюдению. Подобные граниты и слагаемые ими тела можно назвать интрузивными или аллохтонными.

Второй тип — граниты, образующие тела, для которых признаки аллохтонности отсутствуют или неуловимы, а ряд структурных и петрографических данных (согласие внутренней структуры тел со структурной рамой, постепенные взаимопереходы от гранитов к вмещающим породам через промежуточные горные породы, изофациальность минералогического состава гранитов с составом окружающих толщ, метасоматическое развитие породообразующих минералов) позволяют считать наиболее вероятным образование этих тел на месте залегания (*in situ*). Подобные граниты можно называть параинтрузивными или автохтонными — паравтохтонными.

Из перечисленных в табл. 1 гранитов Балтийского щита к автохтонным образованиям могут относиться гнейсо-граниты, мигматиты и часть пегматитов секреционного типа нижнего катархея; аналогичные породы верхнего катархея; мигматиты и частично микроклиновые гнейсо-граниты нижнего архея; анатектит-граниты и метасоматические граниты верхнего архея.

К аллохтонным — интрузивным образованиям — относятся: комагматическая серия гнейсо-гранитов — гранодиоритов — диоритов верхнего катархея, различные представители нижнеархейского (саамского) интрузивного комплекса; позднекинематические граниты верхнего архея; карельские граниты и рапакиви.

5. Вопрос о магматическом происхождении интрузивных аллохтонных гранитов решается на основании геологических данных в большинстве случаев однозначно. Аналогичный вопрос о способе образования автохтонных (параинтрузивных) гранитов является более сложным и чаще всего допускает альтернативное решение, причем в каждом случае принимается либо магматическое, либо метасоматическое происхождение гранитных тел данного типа, по существу, в зависимости от субъективных воззрений исследователя. Напомним, что при изучении именно таких гранитов глубинных зон земной коры возник и оформился «трансформизм» как новое научное направление. Между тем в настоящее время установлены объективные критерии, позволяющие более обоснованно, чем прежде, судить о генезисе гранитов вообще и автохтонных гранитов, в частности. В первую очередь к этим критериям относится количественно минералогический состав изучаемых гранитов, который должен служить

Геохронологическое расчленение гранитов восточной части Балтийского щита

Таблица 1

Геохронологические системы	Абсолютный возраст гранитов, млн. лет	Магматические комплексы	
		Кольский полуостров	Карелия
* Карелия	Поздние	1830—1600 (омоложенные: 1460—1010)	Микроклиновые граниты (+ пегматиты). Дискордантные посткиннематические штоки, жилы по разломам в фундаменте катархей и на границе катархей и нижнего архея. Щелочные граниты геосинклинальной складчатой зоны Кейв; межформационные интрузии, синкиннематические со складчатостью свиты кейв
	Ранние	1930—1830 (омоложенные: 1800—1600)	Не изучены
Верхний архей (беломориды)	2140—1900	Синкиннематические метасоматические «гранитоиды» и сквозными структурами; позднекиннематические анакритит-граниты — конкордантные и акордантные тела; микроклиновые граниты трещинных интрузий — штокоподобные и дайкоподобные	
Нижний архей (саамиды)	2680—2460 (омоложенные: 2400—1700)	Интрузивный комплекс гнейсо-гранодиоритов, гнейсо-гранитов и гранитов, грейнизированных гранитов, минерализованных пегматитов. Конкордантные, акордантные и дискордантные тела в супраакрустальных свитах саамид и в катархее II	
Катархей II (верхний)	2810—2770 (омоложенные: 2680—1800)	Комагматические гнейсо-диориты — гранодиориты — граниты, мигматиты и пегматиты. Конкордантные и акордантные тела в супраакрустальных комплексах верхнего катархея	
Катархей I (нижний)	3600—3060 (омоложенные: 3000—1800)	Гнейсо-граниты, мигматиты, пегматиты, слогающие реликтовые (?) участки, окруженные формациями верхнего катархея и «омоложенного» нижнего катархея	

Платформенные ютнийские граниты рашакиви

Посткиннематические краевые граниты. Штоки, дайки по разломам в зонах ранних карелид и в фундаменте. Позднекиннематические граниты глубинных зон ранних карелид и по границе карелид с фундаментом. Комагматические синкиннематические интрузии кварцевых диоритов, гранодиоритов, плагиогранитов в зонах ранних карелид на границе с фундаментом

Синкиннематические интрузии плагиогранитов и гнейсо-гранитов; позднекиннематические плагио-микроклиновые гнейсо-граниты, граниты, пегматиты и мигматиты — в фундаменте складчатой зоны карелид

Геохронологически не установлены

Геохронологически не установлены

не только для целей классификации, но и иметь глубокое генетическое значение согласно достижениям современных физико-химических экспериментов.

6. Эмпирически установленные закономерности [7, 14] и экспериментальные физико-химические исследования [13, 19] показали, что для семейства гранитоидов определяющим классификационным и генетическим

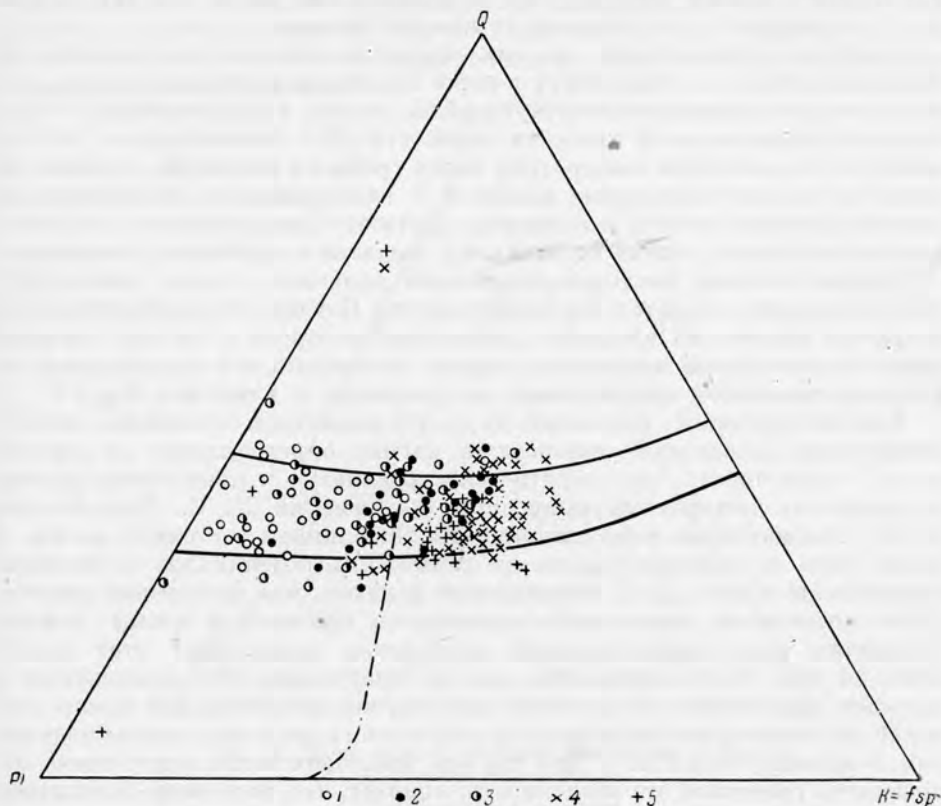


Рис. 1. Составы сиалической части:

1 — катархей Кольского полуострова; 2 — нижнего архей Кольского полуострова, 3 — нижнего архей Карелии; 4 — протерозойских щелочных гранитов Кейв (Кольский полуостров); 5 — протерозойских посткинematических гранитов Кольского полуострова

признаком служит состав сиалической части породы, слагающей до 90—95 вес. % от всей ее массы. Темноцветные породообразующие минералы, содержащиеся, как правило, в количестве менее 10%, имеют второстепенное значение для целей систематики и выяснения генезиса гранитов.

На рис. 1 изображена диаграмма трехкомпонентной системы «кислый плагиоклаз — калиевый полевой шпат — кварц». Показано положение котектических линий для системы «альбит — ортоклаз — кварц» при различных давлениях паров воды, по данным Боуэна и Таттла; пунктиром обведена область температурного минимума плавления — кристаллизации системы, соответствующая статистически выведенному составу «стандартного» гранита, отвечающего условию:  $\Sigma Ab + Ort + Q \geq 80\%$  [19]. Штрих-пунктирная линия разделяет поля кристаллизации плагиоклаза и калиевого полевого шпата.

На диаграмму нанесены составы сиалической части около 200 проанализированных гранитов восточной части Балтийского щита, причем

различные возрастные группы, выделенные в табл. 1, обозначены различными условными значками.

7. Прежде чем рассматривать закономерности в расположении фигуративных точек анализированных пород, отметим некоторые особенности данной физико-химической системы, важные для петрологии гранитов.

Экспериментально установлено, что точка «тройного температурного минимума» системы  $Ab-Ort-Q$  (в присутствии паров воды)<sup>1</sup> меняет свое положение в зависимости от многих факторов.

Наиболее существенным из них является давление паров воды, не только влияющее на температуру в точке «тройного минимума», но и значительно изменяющее соответствующий ей состав, а следовательно, и положение проекции этой точки на плоскости [19]. Замечательно, что повышение  $P_{H_2O}$ , снижая температуру точки тройного минимума, смещает ее состав в сторону обогащения альбитом (с одновременным обеднением калиевым полевым шпатом и кварцем). Соответственно меняется и положение котектических линий от бинарных эвтектик к «тройному минимуму».

Вторым важным фактором, меняющим положение точки температурного минимума, является, по свидетельству Боуэна [15], присутствие небольшого количества анортита, добавление которого в систему смещает состав низкоплавкой жидкости в сторону обогащения его ортоклазом (т. е. в противоположном направлении по сравнению с влиянием  $P_{H_2O}$ )<sup>2</sup>.

Третьей причиной, влияющей на состав гранитной эвтектики, служит химическая активность компонентов магмы, определяющая ее кислотность — щелочность, что теоретически обосновано и проиллюстрировано на примерах конкретных природных образований Д. С. Коржинским [3, 4]. Рассматривая термодинамически зависимость состояния магмы, а также хода ее кристаллизации от химических потенциалов подвижных компонентов в ней, Д. С. Коржинский доказал, что повышение химического потенциала какого-либо подвижного компонента магмы должно расширять поля кристаллизации минералов, содержащих этот компонент, за счет полей минералов, его не содержащих или содержащих в меньшем количестве. В частности, для случая эвтектической кристаллизации системы «ортоклаз-кварц» в присутствии воды и при вполне подвижном поведении калия (т. е. для случая, имеющего непосредственное отношение к гранитам) эта зависимость означает, что, например, повышение в сквозьмагматических растворах концентрации (и, следовательно, потенциала) калия не только понижает температуру эвтектической кристаллизации, но и изменяет эвтектический состав). Следовательно, изменение щелочности магмы должно вызвать изменение эвтектических составов и путей кристаллизации магмы.

Общий вывод из сказанного можно сформулировать следующим образом: все указанные факторы, влияющие на фазовые соотношения в гаплогранитной системе «кислый плагноклаз — калиевый полевой шпат — кварц (в присутствии воды)», в совокупности приводят к тому, что точка тройного температурного минимума или точка тройной эвтектики данной системы не имеет постоянного, фиксированного положения, а сме-

<sup>1</sup> Эта точка не является, строго говоря, эвтектической, если кристаллизация системы происходит при температурах выше сольвуса — кривой распада твердых растворов « $Ab-Ort$ », т. е. при условиях, когда полевые шпаты, образуя непрерывную серию твердых растворов, кристаллизуются как одна фаза. В случае же раздельной кристаллизации плагноклаза и калиевого полевого шпата как двух самостоятельных фаз (что происходит при температурах ниже сольвуса  $660^\circ$ , или, как будет показано дальше, если плагноклаз не является чистым альбитом, а содержит некоторое количество анортита), точка «тройного температурного минимума» представляет собой эвтектическую точку, отвечающую составу тройной эвтектики.

<sup>2</sup> Кроме того, присутствие анортита играет важную роль, способствуя раздельной кристаллизации плагноклаза и калиевого полевого шпата, о чем свидетельствуют как экспериментальные данные [18], так и наблюдения над микроструктурами гранитов.

щается в пределах определенной области, в зависимости от тех или иных условий, варьирующих в каждом конкретном случае кристаллизации природной системы (гранита). Вследствие этого эвтектические составы гранитов на треугольной фазовой диаграмме (см. рис. 1) занимают область с меняющимися количественными соотношениями между тремя главными порообразующими минералами: кислым плагиоклазом, калиевым полевым шпатом и кварцем. Не исключена возможность того, что по своим размерам область эвтектических составов природных гранитов является более обширной, чем область, показанная на рис. 1 по экспериментальным и статистическим данным.

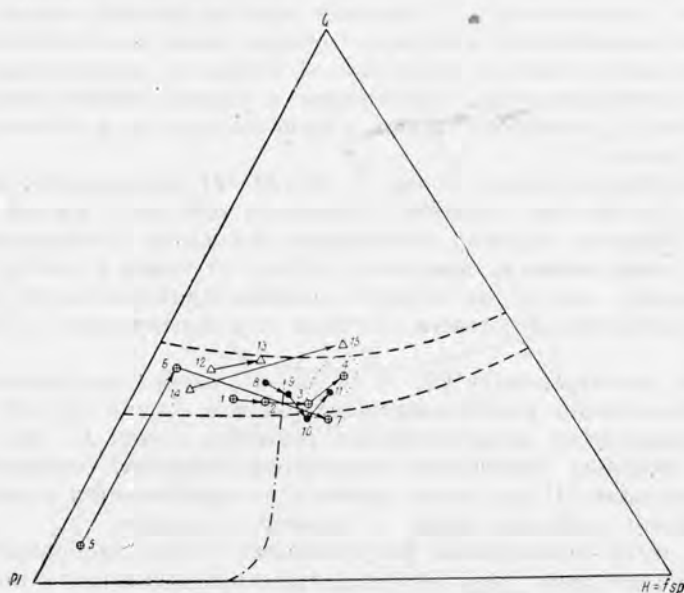


Рис. 2. Пути кристаллизации некоторых гранитов Кольского полуострова  
Объяснение см. в тексте

8. На рис. 1 видно закономерное расположение фигуративных точек составов анализированных горных пород в области анхивтектических составов двойной и тройной эвтектик и вдоль котектических линий между ними. Такая закономерность позволяет утверждать, что образование рассматриваемой серии гранитоидных пород контролируется физико-химическими законами, управляющими фазовыми отношениями в данной системе. Для выяснения этих отношений рассмотрим пути кристаллизации гранитов на нескольких изученных примерах Кольского полуострова. На рис. 2 представлены четыре таких примера, характеризующих особенности разновозрастных гранитов, сформированных в разных геологических условиях.

Первая цепочка фигуративных точек 1—2—3—4 изображает составы гранита различных частей одного массива — Контозерской интрузии посткинематических протерозойских гранитов [5]. Образцы взяты от края массива (точка 1) до его центральной части (точка 4) и показывают изменения состава гранита в процессе кристаллизации интрузии от краев к центру. Отчетливо видна направленность эволюции составов последовательно образующихся разновидностей гранита от котектических в начальные стадии кристаллизации (точки 1 и 2) до эвтектических в конечные стадии (точки 3 и 4).

Вторая цепочка фигуративных точек 5—6—7 иллюстрирует изменение состава одной гранитной жилы (апофизы того же Контозерского массива), залегающей в нижнеархейских амфиболитах свиты полмос. Центральные части жилы сложены массивным микроклиновым гранитом (точка 7); приконтактные части жилы сложены породой, имеющей состав кварцсодержащего диорита (точка 5); переходы между той и другой разновидностью постепенные, через породу промежуточного гранодиоритового состава (точка 6). Изменение краевых частей жилы происходило в магматическую стадию и было связано взаимодействием магмы с вмещающими амфиболитами (последние претерпели экзоконтактные воздействия, выраженные образованием биотита по роговой обманке, кварца, эпидота и серицита по плагиоклазу). В процессе кристаллизации жилы от краев к центру устанавливаются следующие стадии: начальная стадия кристаллизации надэвтектического плагиоклаза (точка 5), последующая стадия совместной кристаллизации плагиоклаза и кварца вблизи бинарной эвтектики (точка 6), конечная стадия — кристаллизация в области тройной эвтектики (точка 7).

Цепочка фигуративных точек 8—9—10—11 показывает изменение состава микроклиновых гранитов, слагающих небольшой массив в окрестностях оз. Лице; по возрасту эти граниты относятся к нижнеархейскому (саамскому) интрузивному комплексу. Здесь от краев к центру массива устанавливается, как и для первого примера протерозойских гранитов, та же последовательность смены составов от котектических до эвтектических.

Наконец, две пары точек (12—13 и 14—15) изображают составы более ранних, существенно плагиоклазовых гранитов (точки 12, 14), и более поздних, существенно микроклиновых гранитов (точки 13, 15), бассейна Вороньей, имеющих одинаковый абсолютный возраст, соответствующий нижнему катархею. И для этого примера устанавливается подобная предыдущим смена составов пород от ранних к поздним.

9. Итак, пути перемещения фигуративных точек, изображающих составы последовательно образованных гранитоидных пород, показывают выдержанную направленность эволюции сиалической части естественно-плагиоклазовых гранитов → гранодиориты → существенно плагиоклазовые граниты → существенно микроклиновые граниты. В процессе кристаллизации пород этого ряда выделяются следующие стадии: кристаллизация надэвтектического плагиоклаза → котектическая кристаллизация: плагиоклаз + кварц и плагиоклаз + кварц + калиевый полевой шпат → кристаллизация тройной эвтектики: плагиоклаз + калиевый полевой шпат + кварц<sup>1</sup>.

В зависимости от исходного состава каждого отдельного питающего резервуара (объема) магмы кристаллизация ее может начаться и закончиться на любой из указанных стадий, приведя к образованию той или иной разновидности гранитоидной породы. В совокупности же все эти разновидности составляют единый нисходящий естественный ряд, и различные представители семейства гранитоидов представляют собой звенья единого процесса кристаллизации кислой (гранодиоритовой — гранитной) магмы. Собственно граниты являются конечным членом естественного ряда и соответственно знаменуют конечную стадию эволюции — кристаллизации родоначальной магмы.

10. Наглядной иллюстрацией сказанному служит изменение состава естественного ряда карельских гранитоидов Центральной Карелии (по Г. О. Глебовой-Кульбах). Наиболее ранними представителями этого ряда являются кварцевые гнейсо-диориты и гранодиориты с краевой фацией

<sup>1</sup> Возможен и иной путь кристаллизации магмы, устанавливаемый, например, для гранитов ранакиви: кристаллизация надэвтектического калиевого полевого шпата → кристаллизация тройной эвтектики.

кварцевых гнейсо-диоритов, которые слагают куполовидные тела, синкинематичные с первой фазой раннекарельской складчатости. Нормативный состав силикатной части этих пород внеэвтектической, фигуративные точки на тройной диаграмме ложатся значительно ниже котектических линий кварц — полевые шпаты, в поле кислого плагиоклаза (рис. 3).

Следующий тип интрузий — пластовые тела, дайки и межформационные массивы плагиогранитов (трондьемитов), синкинематичные с продольными разломами, сопряженными с той же фазой складчатости. Фигуративные точки этих пород группируются вдоль котектических линий, ближе к двойной эвтектике кислый плагиоклаз—кварц (рис. 3).

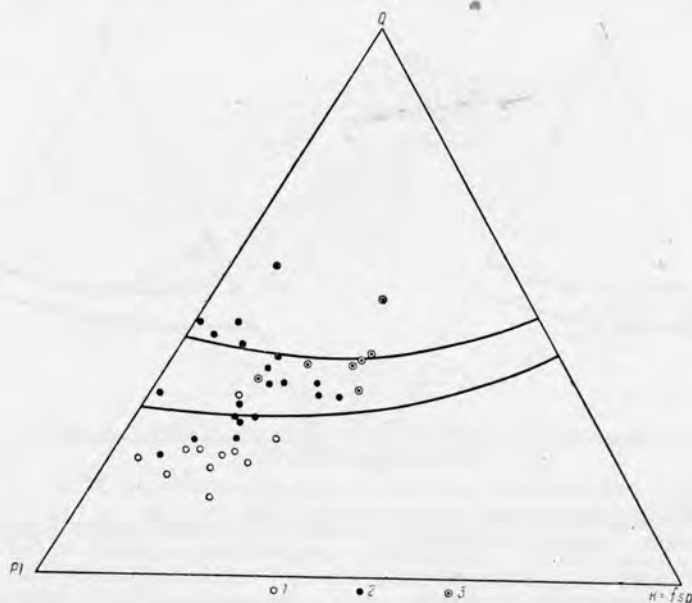


Рис. 3. Составы силикатной части протерозойских гранитоидов Карелии:

1 — кварцевые диориты и гранодиориты; 2 — плагиограниты; 3 — граниты

Далее выделяются позднекинематические граниты, залегающие мелкими согласными телами в более глубоких зонах карелид и возникшие путем преобразования ранних натровых гранитоидов одновременно с более поздними деформациями второй фазы раннекарельской складчатости. Состав их отвечает котектическим составам между двойной и тройной эвтектиками.

Наконец, посткинематические граниты представлены дискордантными интрузиями (штоки, дайки) нормального гранитного состава, с изотропной структурой (первично-прокристаллические интрузии). Состав силикатной части их близок тройной эвтектике (см. рис. 3).

Изменение составов всех членов рассмотренной серии от ранних к поздним показывает закономерную эволюцию единого нисходящего естественного ряда.

11. Ярким примером пород, состав которых освещает истинное их происхождение, могут служить граниты, развитые в беломорском комплексе метаморфических пород верхнего архея, считавшиеся на основании геологических исследований принадлежащими к типичным представителям автохтонных гранитов, возникших при гранитизации — метасоматозе.

Новые исследования [10, 11] показывают (рис. 4), что главная масса этих гранитов также имеет состав тройной и, частью, двойной (плагноклаз — кварц) анхизвтектики.

Хотя в большинстве случаев наблюдается постепенный переход от гранитов и гнейсо-гранитов к мигматитам и только очень редко обнаруживаются истинно интрузивные контакты (черные точки в кружках на рис. 4), анхизвтектический их состав не оставляет сомнения в том, что все эти граниты возникли не путем метасоматоза по твердой фазе, а из жидкости гранитного состава.

Стоя на позициях трансформизма, геологи видят в беломорских гранитах метасоматиты, образовавшиеся на месте гнейсов под воздействием

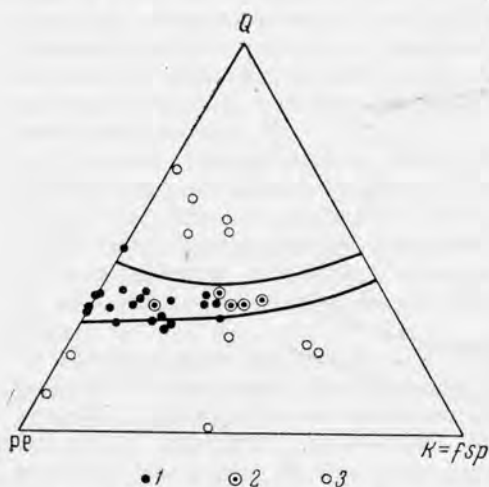


Рис. 4. Составы спалической части верхнеархейских гранитов Беломорья:

1 — анатектит-граниты; 2 — интрузивные граниты; 3 — метасоматические гранитоиды

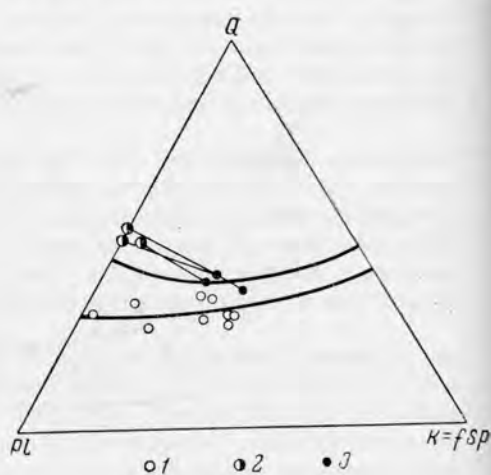


Рис. 5. Валовые составы крупных промышленные пегматитов беломорского комплекса [11]:

1 — плагноклазовые и плагно-микроклиновые пегматиты; 2 — мусковитово-плагноклазовые пегматиты; 3 — состав последних при пересчете мусковита на микроклин

растворов, которые «выпотевая» в трещинные полости одновременно образовали и пегматиты. Специальные исследования среднего химического состава пегматитов (отбор валовых проб по простиранию и падению жил с суммарным весом от 0,3 до 2,3 т по каждой жиле), включая жилы различного минерального состава и внутреннего строения, в том числе и хорошо дифференцированные зональные тела, показали, что и пегматиты в большинстве отвечают анхизвтектическим составам (рис. 5). Исключением являются промышленно слюдоносные, наиболее богатые мусковитом жилы, но и они, при пересчете мусковита на калиевый полевой шпат, попадают в область анхизвтектических составов, как это показано на рис. 5.

Таким образом, физико-химический анализ, безусловно, указывает на образование беломорских гранитов из магмы, прототипом которой является пегматитовая анхизвтектическая жидкость. На вопрос откуда и каким образом появилась в толще метаморфических пород эта жидкость? — отвечают эмпирические наблюдения и эксперименты, указывающие на то, что это была анатектическая жидкость — магма.

Один из главных доводов трансформистов о метасоматической гранитизации — бластические и коррозийные структуры, — находит объяс-

нение на петротектонических диаграммах, которые показывают, что эти гранитные породы формировались при сквозной кинематике (*Durchbewegung*), когда образованные твердые фазы неоднократно позднее перекристаллизовывались как с образованием бластических, так и коррозионных структур.

12. Однако наряду с рассмотренными в беломорском комплексе имеются и метасоматические «граниты», которые являются автохтонными синкинематическими образованиями, одновременными с региональной мигматизацией пород беломорской серии. Они не встречаются в крупных изолированных массах, а распространены в виде сравнительно небольших (метры, десятки, редко первые сотни метров) жилообразных, пластообразных или неправильных тел с неясными расплывчатыми границами,

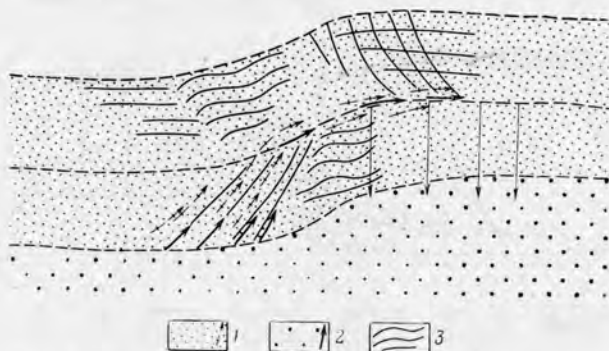


Рис. 6. Схема начальной стадии радиальной флексуры платформенной области [7]:

1 — слань и начинающееся в нем передвижение образующегося гранитного расплава (крестики со стрелками); 2 — слань и передвижение основной магмы по разрывам флексурного растяжения (жирные стрелки); 3 — секторы сжатия. Наклонные сплошные линии — трещины флексурного растяжения. Горизонтальные сплошные линии — поверхности флексурного скольжения. Вертикальные стрелки указывают на направление движения каждой части сланца вниз вследствие проникновения основной и кислой магм по средней поверхности скольжения («механизм перемены местами» Левинсон-Лессинга)

с остатками неполностью переработанных гнейсов и, как правило, с «тепловой» текстурой пород, на месте которых они образовались. Эти метасоматические гранитоиды обнаруживают в сильной степени зависимость состава от химизма, минеральных и структурных особенностей гранитизированных пород и, в частности, в них нередко присутствуют минералы гнейсов — гранат, амфибол, эпидот, мусковит, иногда кванцит, а также нередко сохраняются (В. В. Жданов) и акцессории — рутил, циркон, сфен и др. Структуры гранитоидов обычно гетерогранобластические, нередко порфиробластические, осложненные коррозионно-метасоматическими явлениями. По фазовой диаграмме (см. рис. 4) метасоматические гранитоиды, в большинстве случаев, отчетливо отклоняются от области анхизвтектических составов, что, очевидно, связано с неодинаковым в разных местах привнесом главных породообразующих (гранитизирующих) компонентов, в зависимости от локальной геологической обстановки, характера пород субстрата и активности растворов.

Таким образом, в физико-химическом отношении метасоматические гранитоиды резко отличаются от настоящих магматических гранитов, если последние и утратили при последующем метаморфизме свои первоначальные петрографические и даже геологические особенности.

13. Важные закономерности в эволюции магм установлены А. А. Полкановым при рассмотрении проблемы происхождения гранитов платформенных областей [7, 8, 9]. Существование эпигенетических нисходящих естественных рядов интрузивных и экструзивных пород эпохи хогландия-потния Балтийского щита выдвинуло проблему формирования таких абиссальных питающих очагов, в которых могла бы возникать кислая магма в платформенных условиях. К заключению о возможном пути образования таких очагов привело углубленное аналитическое исследование геологии и магматизма эпохи хогландия-потния. Особенно благоприятные геологические условия для возникновения типичных для платформ

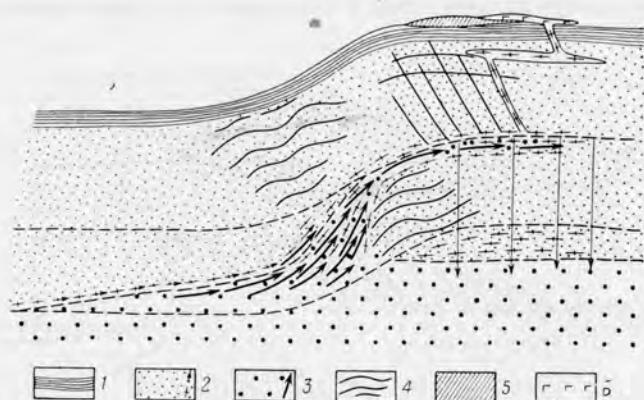


Рис. 7. Схема радиальной флексуры платформенной области и образования абиссальных масс основной и кислой магм. Стадия, сопровождающаяся образованием массивов в платформенной области [7]:

1 — осадочные и вулканогенные формации платформы; 2 — сиал твердый (точки) и селективно расплавленный и перемещенный (крестики и крестики со стрелками); 3 — сима, черные стрелки показывают передвижение основной магмы; 4 — секторы флексурного сжатия; 5 — экструзии основных лав; 6 — экструзии кислых лав. На разрезе показаны пластинообразные интрузии (и хонолиты) основной и кислой магм типа Выборгского рапакиви

рядов магм создавались при процессах радиальной кинематики, сопровождаемых образованием больших флексур (рис. 6 и 7). В этих условиях образовывалась родоначальная основная магма естественных рядов пород хогландия-потния (рис. 8, 9), источником которой мог являться подкоровый симатический субстрат. Поступая в пределы сиалической коры, эта магма вызвала палингenez анхизвектических гранитов и ассимиляцию этого селективно расплавленного материала с образованием гибридной магмы толентового типа, характерной для платформенных областей. Затем процессы дифференциации гибридной магмы приводили к последующему формированию основных и гранитных интрузий. Следовательно, в рассмотренных естественных рядах магм-пород появляются граниты двух типов; палингенные граниты анхизвектического состава и гранитные, также анхизвектические массы, образовавшиеся при кристаллизационной дифференциации гибридной магмы толентового типа (рапакиви граниты). Различие обоих типов магм-пород заключается в том, что во втором типе (рапакиви) сохраняется унаследованное от толентовой магмы высокое отношение  $FeO/MgO$ , которого не имеется в первом типе гранитной магмы.

Таким образом, геологическими и петрологическими физико-химическими исследованиями установлено, что важнейшими процессами обра-

зования щелочноземельных рядов магм-пород платформенных областей являются процессы палингенеза, ассимиляции и кристаллизационной дифференциации.

14. Особого рассмотрения требует физико-химическая сторона аутометаморфических процессов в гранитах. Как известно [3], вода содержится в гранитной магме в большем количестве, чем в кристаллизующихся из нее минералах или в горной породе в целом. Остаточные постмагматические растворы гранитоидных магм обнаруживают содержание K, Na, Si

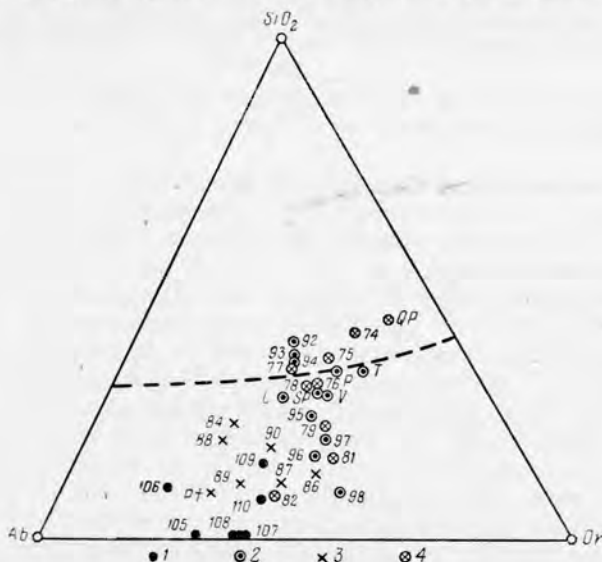


Рис. 8. Диаграмма эволюции силикатной части эфигенетических рядов интрузивных и экструзивных пород Далекарлии и о-ва Хогланд [7—9]:

1 — основные интрузивные; 2 — кислые интрузивные; 3 — основные экструзивные; 4 — кислые экструзивные; Номера и буквы у точек обозначают: 105 — долерит; 106 — долеритовый диабаз; 107, 108, 109 — монзонитовый долеритовый диабаз; 110 — монзонит. Рапакиви-граниты Далекарлии: 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98. Рапакиви-граниты [Выборгского массива]: L — лапее-гранит; V — выбогит; T — трахитоидный рапакиви, P — порфиридный рапакиви. Экструзивные породы Далекарлии, основные порфиры 84, 86, 87, 88, 89, 90. Pt — порфирит Хогланда. Порфиры Далекарлии: 74, 75, 76, 77, 78, 79, 81, 82. Sp — сиенит порфиры. Qp — кварцевый порфир Хогланда

и других элементов, присутствие которых устанавливается непосредственно в составе жидких включений в минералах и продуктах тех реакций, которые вызываются этими растворами, остающимися после магматической кристаллизации породы в ее поровых пространствах внутри самой породы. Среди подобных реакций — процессов аутометаморфического минералообразования — очень важная роль принадлежит постмагматическому гидротермальному калиевому метасоматозу (и альбитизации), осуществляющемуся при температурах более низких, чем минимальная температура магматической кристаллизации [13, 15, 16].

Метасоматическое развитие некоторого количества калиевого полевого шпата — явление обычное для многих гранитов. В тех случаях, когда этот процесс устанавливается в интрузивных аллохтонных массивах, первоначально кристаллизовавшихся из магмы, аутометаморфическая природа его легко доказуема. Более сложным является установление природы этого процесса для автохтонных гранитов. Метасоматический характер калиевого полевого шпата в подобных гранитах служит одним из главных доводов трансформизма в пользу метасоматического происхождения

гранита вообще. В этих случаях контролирующим фактором прежде всего должен быть количественно-минералогический состав гранита. Если он характеризуется эвтектическими соотношениями главных породообразующих минералов, свидетельствующими о магматическом происхождении гранита, тогда метасоматическое развитие калиевого полевого шпата получает иное объяснение.

Автохтонные граниты образуются в глубинных зонах земной коры в условиях давлений, достаточно высоких, чтобы предполагать способность их удерживать в расплаве растворенную газовую фазу  $H_2O$ , а в послемагматическую стадию — удерживать в поровых пространствах остаточные

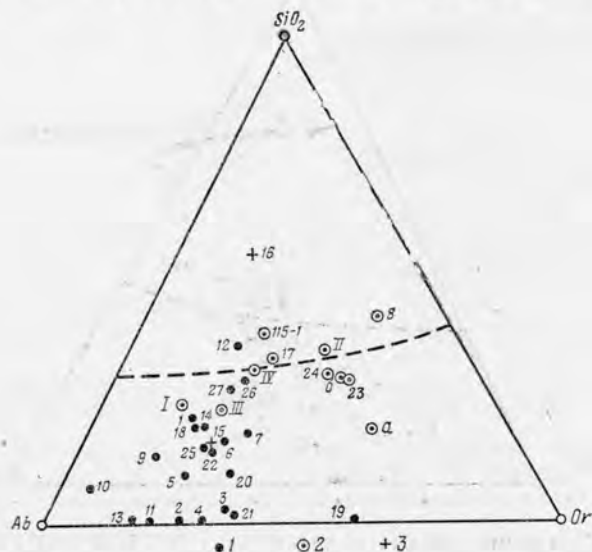


Рис. 9. Диаграмма эволюции состава сиалических компонентов сингенетических естественных рядов интрузивных пород потния южной части Балтийского щита [7, 9]

1 — основные породы; 2 — гранитоидные породы, 3 — гибридные породы. Номера точек обозначают. Запaдноонежский силл: 1 — диабазовый порфирит; 2, 3 — диабаз; 4 — габбро-диабаз; 5, 6 — кварцевый диабаз; 7 — диабаз-аплит; 8 — гранитная жила. При онежье: 9, 10 — порфирит; 11 — габбро-норит; 12 — диабаз; 13 — габбро-диабаз; 14 — кварцевый диабаз; 15 и 16 — гибридные породы; 17 — аплит; Валаамский силл: 18 — диабаз; 19 — эссекситовый диабаз; 20, 21 — щелочной кварцевый диабаз; 22 — кварцевый сиенито-диорит; 23, 24a, б, 115-1 — аплит; 25 — сортавалит из Сортавалы; 26 — базальт; 27 — мавдельштейн из Салми. I, II, III, IV (граниты окружающей рамы, подвергающиеся селективному плавлению)

растворы. Следствием этого является обязательность развития аутометаморфических процессов, в том числе постмагматического калиевого метасоматоза. Последний, таким образом, является естественной стадией становления магматического гранита, отнюдь не доказывая его обязательное метасоматическое происхождение.

15. Интенсивное развитие аутометаморфического калиевого метасоматоза, вызванного действием остаточных поровых растворов, содержащих калий, может привести к тому, что, вследствие замещения части плагиоклаза новообразованным калиевым полевым шпатом, первоначальные эвтектические соотношения между ними нарушаются, и валовой состав окончательно сформированного аутометаморфизованного гранита будет показывать избыток калиевого полевого шпата над эвтектикой. В частности, таким путем Эскола [15] объясняет различие между «эвтектоидными» и «идеальными» гранитами, более богатыми калием.

Обогащение гранита калиевым полевым шпатом вследствие привноса калия остаточными постмагматическими поровыми растворами может происходить при условии движения этих растворов из одной части интрузивного массива в другую, под влиянием различных причин (вследствие локального изменения давления, возникновения разности температур, различной проницаемости окружающих пород и т. д.). Подобное постмагматическое развитие избыточного (над эвтектикой) калиевого полевого шпата необходимо различать от начального избытка калия в магме, вызывающего надэвтектическую кристаллизацию калиевого полевого шпата в раннюю магматическую стадию, как это устанавливается, например, для гранитов рапакиви.

Признаками отличия этих разных по своему происхождению калиевых полевых шпатов друг от друга служат микроструктурные особенности горных пород.

16. В заключение остановимся на вопросе о связи магматических процессов с явлениями гранитизации. Как отмечал Д. С. Коржинский [3], существенный недостаток классической физико-химической теории кристаллизации магмы состоит в том, что она рассматривает магму как закрытую систему. Между тем, как свидетельствуют эмпирически установленные факты, экспериментальные данные и теоретические физико-химические исследования [2, 3], магма представляет собой открытую систему с дифференциальным перемещением компонентов (в первую очередь воды, окиси калия и натрия), осуществляющимся при помощи «сквозь», магматических растворов», существующих на протяжении всех стадий магматического процесса, от начальных до конечных. Эти растворы, переходя из магмы в боковые породы, вызывают в них реакции минералообразования, и, в частности, калиевый метасоматоз, считающийся главным признаком гранитизации. Подобные же реакции могут вызывать и остаточные постмагматические поровые растворы, также поступающие из интрузии в боковые породы. Воздействие тех и других растворов приводит к образованию во вмещающих толщах метасоматических гранитоподобных пород, называемых обычно «метасоматическими гранитами». Отличительные химические и структурные черты последних были рассмотрены выше на примере Беломорья.

В настоящее время вопрос о соотношении между магматическими и метасоматическими гранитами решается глубже, чем прежде. Трансформизм утверждает, что метасоматоз — причина появления гранитов; ныне совокупность наших знаний свидетельствует о том, что метасоматические процессы гранитизации и образующиеся в результате них гранитоподобные породы являются следствием действия гранитной магмы. В частности, в глубоких сечениях земной коры, при развитии процессов селективного плавления в областях региональной мигматизации, локально возникшие расплавы возбуждают и обуславливают метасоматические процессы, сопровождающие появление и последующую кристаллизацию этих расплавов — магм. Подобную причинно-зависимую связь между магматическими и метасоматическими процессами устанавливает Симонен для свекофенских гранитов Финляндии [17]. Важно подчеркнуть, что образование анхизэвтектических гранитов происходит на протяжении всего огромного интервала ранней истории Земной коры от 3600 до 1600 млн. лет, свидетельствуя о ведущей роли для всех известных геологических эпох — процессов, обуславливающих появление магматических расплавов анхизэвтектического гранитного состава, из которых кристаллизуются истинные граниты.

Образование анхизэвтектической гранитной магмы происходило как в геосинклинальных, так и платформенных областях. В первых гранитная магма возникла при погружении в глубинную зону ультраметаморфизма и селективном выплавлении легкоплавкой анхизэвтектической

гранитной жидкости или даже жидкости более основного — гранодиоритового или кварцево-диоритового состава.

В платформенных областях селективный анатексис и образование синтектической магмы было связано с поднятием базальтовой магмы и ее воздействием на сialь.

Из палингенной гранитной или синтектической магмы в обеих областях кристаллизовались непосредственно анхизвектические граниты, или при кристаллизационной дифференциации образовались нисходящие естественные ряды пород, конечным членом которых являлись истинные антизвектические граниты.

*Лаборатория геологии докембрия АН СССР*

### Л и т е р а т у р а

1. Глебова-Кульбах Г. О., Лобач-Жученко С. Б., Пинаева Н. И. и Борисова К. Д. Граниты Карелии.— Труды Лаборатории геологии докембрия АН СССР, 1962, вып. 15.
2. Коржинский Д. С. Гранитизация как магматическое замещение.— Изв. АН СССР, серия геол., 1952, № 2.
3. Коржинский Д. С. Проблемы петрографии магматических пород, связанных с сквозьмагматическими растворами и гранитизацией. В сб.: «Магматизм и связь с ним полезных ископаемых». — Труды I Всес. петрограф. совещ. Изд-во АН СССР, 1955.
4. Коржинский Д. С. Кислотность — щелочность как главнейший фактор магматических и послемагматических процессов. В сб.: «Магматизм и связь с ним полезных ископаемых». Труды II Всес. петрограф. совещ. Госгеолтехиздат, 1960.
5. Маслеников В. А., Прияткина Л. А. Петрографические и петрохимические особенности протерозойских гранитов района Контозера (Кольский полуостров).— Труды Лаборатории геологии докембрия АН СССР, 1960, вып. 9.
6. Маслеников В. А., Бондаренко Л. П., Прияткина Л. А., Дагелайский В. Б., Борисова К. Д. Граниты северо-восточной части Кольского полуострова.— Труды Лаборатории геологии докембрия АН СССР, 1962, вып. 15.
7. Полканов А. А. Тектоника, кинематика и магматизм эпохи хогландия — ютния южной части Балтийского щита. В сб.: «Магматизм и связь с ним полезных ископаемых». — Труды I Всес. петрограф. совещ. Изд-во АН СССР, 1955.
8. Полканов А. А. Проблемы происхождения гранитов платформенных областей и геология, магматизм и граниты эпохи хогландия — ютния южной части Балтийского щита.— Труды Лаборатории геологии докембрия АН СССР, 1955, вып. 5.
9. Полканов А. А. Геология хогландия — ютния Балтийского щита.— Труды Лаборатории геологии докембрия АН СССР, 1956, вып. 6.
10. Шуркин К. А. Магматизм архея Северной Карелии. Доклады сов. геологов на XXI сессии Междунар. геол. конгр. Проблема 13. «Петрографические провинции, изверженные и метаморфические горные породы». Изд-во АН СССР, 1960.
11. Шуркин К. А., Салье М. Е. Особенности химизма пегматитов северной Карелии.— Докл. АН СССР, 1960, 131, № 4.
12. V a r t h T. F. W. The temperature of the formation of certain Pre-Cambrian granites of Southern Norway.— Colloque International de Petrographie. Centre Nat. Rech. Sceaux, Nancy, 1955.
13. B o w e n N. L. Recent high-temperature research on silicates and its significance in igneous geology.— Amer. J. Sci., 1937, 33, p. 1.
14. C h a y e s F. A. Provisional reclassification of granite.— Geol. Mag., 1957, 44, N 1.
15. E s c o l a P. Postmagmatic potash metasomatism of granite.— C. R. Soc. geol. Finlande, 1956, N 29.
16. M e h n e r t K. R. Der gegenwärtige Stand des Granitproblems.— Stuttgart, Fortsch. Mineralogie, 1959, 37, H. 2.
17. S i m o n e n A. Plutonic rocks of the Svecofennides in Finland.— Bull. Comm. Geol. Finlande, 1960, N 489.

18. Tuttle O. F., Bowen N. L.— The system  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{KAlSi}_3\text{O}_8 - \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  — Annual Report of the Director of the Geophys. Lab., Carnegie Inst. Washington.— Year-book, 1952, N 51.
19. Tuttle O. F., Bowen N. L. Origin of granite in the light of experimental studies in the system  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{KAlSi}_3\text{O}_8 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ .— Geol. Soc. America, Mem., 1958, 74.
20. Tuttle O. F., Wyllie P. J. Hydrothermal studies in the system  $\text{BaAlSi}_3\text{O}_8$  (albite) —  $\text{H}_2\text{O} - \text{HF}$  and granite —  $\text{H}_2\text{O} - \text{HF}$ .— Bull. geol. Soc. America, 1957, 68.
21. Winklen H. G. F. Experimentelle Gesteinsmetamorphose. I. Hydrothermale Metamorphose karbonatfreier Tona.— Geochim. et Cosmochim. Acta, 1957, 13, N 1.
22. Winklen H. G. F., von Plater H. Experimentelle Gesteinsmetamorphose. II. Bildung anatektischen granitischen Schmelzen bei den Metamorphose von NaCl-führenden kalkfreier Tonen.— Geochim. et Cosmochim. Acta, 1958, 15, N 1/2.
23. Winklem H. G. F., von Plater H. Experimentelle Gesteinsmetamorphose. III. Anatektische Ultrametamorphose kalkhaltiger Tona.— Geochim. et Cosmochim. Acta, 1960, 18, N 3/4.

В. И. Герасимовский

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ  
АГПАИТОВЫХ НЕФЕЛИНОВЫХ СИЕНИТОВ

Нефелиновые сиениты обычно подразделяются на две группы — агпаитовые и миаскитовые. Агпаитовыми принято называть такие породы, в которых отношение (молекулярное)  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , называемое коэффициентом агпаитности, равно единице или больше нее. В миаскитовых породах величина этого отношения меньше единицы.

Агпаитовые нефелиновые сиениты, по сравнению с миаскитовыми, распространены значительно меньше. Из нефелиново-сиенитовых интрузий, сложенных агпаитовыми породами, следует назвать Илимауссакский массив (Гренландия). Широко известна и хорошо изучена Ловозерская интрузия (Кольский полуостров), состоящая в основном из агпаитовых нефелиновых сиенитов. Выходы ее занимают площадь около 650 км<sup>2</sup>. Рядом с Ловозерским массивом располагается Хибинская интрузия, площадь которой составляет около 1145 км<sup>2</sup>. Она сложена главным образом нефелиновыми сиенитами, имеющими коэффициент агпаитности, близкий к единице.

Интрузии, состоящие из миаскитовых нефелиновых сиенитов, известны в ряде регионов СССР (на Урале — Вишневогорский и Ильменский массивы, в Восточной Туве и других местах), а также и за рубежом (Южная Норвегия, Онтарио, Арканзас, о-в Мадагаскар и др.).

Средний химический состав нефелиновых сиенитов, по данным различных авторов, а также средние составы агпаитовых и миаскитовых (раздельно) нефелиновых сиенитов и ряда пород некоторых нефелиново-сиенитовых массивов приводятся в табл. 1.

До настоящего времени мы располагаем лишь очень скудными данными о содержании редких и рассеянных элементов, а также и минерализаторов (F, Cl, S, B, CO<sub>2</sub> и др.) в нефелиновых сиенитах как агпаитового, так и миаскитового рядов.

Ниже рассматриваются важнейшие особенности химического состава типичных агпаитовых пород, в которых обнаружены практически почти все химические элементы (рис. 1).

1. Породы агпаитового типа характеризуются высоким содержанием щелочей (15,16%  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ), причем натрия (10,00%  $\text{Na}_2\text{O}$ ) значительно преобладает над калием (5,16%  $\text{K}_2\text{O}$ ). В нефелиновых сиенитах миаскитового типа щелочей меньше: 13,52%  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ . В них не наблюдается существенного превышения натрия (7,24%  $\text{Na}_2\text{O}$ ) над калием (6,28%  $\text{K}_2\text{O}$ ). Иногда  $\text{K}_2\text{O} > \text{Na}_2\text{O}$ .

2. Согласно определению «агпаитности», для агпаитовых пород характерен избыток щелочей над алюминием. Коэффициент агпаитности их больше единицы — 1,18 (среднее из 129 анализов; см. табл. 1). В порообразующих минералах нефелиновых сиенитов — полевых шпатах и

Таблица 1

## Средний химический состав нефелиновых сиенитов и пород щелочных массивов (в %)

Компонент	Нефелиновые сиениты			Нефелиновые сиениты			Ловозерский массив	Шлимухский массив	Хабинский массив	Вышневогорский массив
				в щелом	миаскитовые	агпаитовые				
SiO <sub>2</sub>	54,63	53,50	55,38	53,34	54,05	52,49	52,90	51,86	54,09	53,20
TiO <sub>2</sub>	0,86	0,83	0,66	0,83	0,67	1,03	1,04	0,33	0,87	0,49
ZrO <sub>2</sub>	—	0,15	—	0,30*	0,12*	0,60*	0,50	0,79	0,16	0,06
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	—	—	—	—	—	0,114	—	0,015	—
TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	0,20	—	—	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,89	20,07	21,30	20,10	21,35	18,65	17,20	18,35	22,14	26,00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,37	3,19	2,42	3,58	2,42	4,89	6,34	6,50	2,20	1,94
FeO	2,20	2,06	2,00	2,34	2,62	2,08	1,70	3,68	1,76	2,11
MnO	0,35	0,19	0,19	0,23	0,15	0,33	0,30	0,23	0,15	0,10
MgO	0,87	1,00	0,57	0,78	0,68	0,89	1,20	0,08	0,73	0,26
CaO	2,51	2,88	1,98	2,40	2,57	2,05	1,56	1,13	1,49	1,50
SrO	—	0,01	—	—	—	—	0,12	—	—	0,15
BaO	—	0,05	—	0,16	0,23	0,09	0,12	—	0,14	0,13
Na <sub>2</sub> O	8,26	7,98	8,84	8,46	7,24	10,00	9,93	13,26	9,07	7,00
K <sub>2</sub> O	5,46	5,53	5,34	5,77	6,28	5,16	4,93	2,91	6,30	6,00
H <sub>2</sub> O	1,35	1,82	0,96	1,22	1,15	1,30	1,24	—	0,68	0,80
F	—	—	—	0,12*	0,11*	0,14**	0,14	—	—	—
Cl	—	—	—	0,13*	0,14*	0,16**	0,16	1,13	—	—
S	—	—	—	0,22*	0,25*	0,19*	—	—	—	—
P <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,25	0,23	0,19	0,26	0,24	0,30	0,18	—	—	—
CO <sub>2</sub>	—	0,35	0,17	—	—	—	—	—	—	0,44
Коэффициент агпаитности	0,98	0,95	0,94	0,99	0,88	1,18	1,25	1,4	0,98	0,7
Число анализов	43	34	80	285	156	129	101***	10	—	—
Автор	Дэли [7]	Йогансен [17]	Нок-кольдс [18]	В. И. Герасимовский			Уссинг [19]	Власов и др. [6]		

Примечание. \* Отмеченные цифры мало достоверны. Среднее содержание элемента вычислено по небольшому количеству анализов. Вероятно, данные о содержании циркония в агпаитовых нефелиновых сиенитах и хлора в миаскитовых — завышены.

\*\* Для агпаитовых пород условно приводятся содержания фтора и хлора, полученные только для пород Ловозерского массива.

\*\*\* Число анализов 101 относится только к петрогенным элементам. Среднее содержание остальных элементов (Zr, Nb, TR, Cl, P) вычислено из меньшего количества анализов.

нефелине — молекулярные соотношения суммы щелочей к алюминию равны единице. Избыток щелочей над алюминием в магматическом расплаве, из которого происходило формирование агпаитовых пород, обусловил образование не только полевых шпатов и нефелина, но также и ряда других минералов, содержащих щелочи (главным образом натрия). К их

числу относятся породообразующие минералы — содалит, эгирин, арфведсонит, множество разнообразных титано- и цирконосиликатов, содержащих натрий (мурманит, ломоносовит, рамзаит, лампрофиллит, эвдиалит, ловозерит и др.), а также и виллиомит (NaF).

18	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	H																H	He
He	Li	Be	B	C	N	O											F	Ne
Ne	Na	Mg	Al	Si	P											S	Cl	Ar
Ar	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Xe	Cs	Ba	Tl	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Rn	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U												

■ 1   ● 2   ⊗ 3   ⊙ 4   ○ 5   ∇ 6

Рис. 1. Химические элементы агпайтовых нефелиновых сиенитов, нанесенные на табл. Менделеева:

1 — главные элементы; 2 — элементы среднего значения; 3 — характерные элементы, определяющие специфику геохимии пород и разнообразие минералов; 4 — элементы малого значения, но образующие самостоятельные минералы; 5 — акцессорные (рассеянные) элементы; 6 — элементы, обнаруженные в следах

В миаскитовых нефелиновых сиенитах нет избытка щелочей над алюминием. Коэффициент агпайтности их меньше единицы — 0,88 (среднее из 156 анализов; см. табл. 1). Вследствие этого для них характерна ассоциация темноцветных и акцессорных минералов, содержащих не натрий, а кальций (Ca-содержащие пироксены и амфиболы, сфен, апатит и др.).

3. Агпайтовые породы богаты железом (6,97%  $Fe_2O_3 + FeO$ ), причем трехвалентное железо (4,89%  $Fe_2O_3$ ) значительно преобладает над двухвалентным (2,08%  $FeO$ ). Основная масса железа в них связана с минералами, богатыми натрием — эгирином и арфведсонитом.

В миаскитовых породах железа меньше (5,04%  $Fe_2O_3 + FeO$ ), причем  $FeO$  (2,62%) >  $Fe_2O_3$  (2,42%). В этих породах появляются минералы железа, не имеющие в своем составе щелочей — ильменит и титаномагнетит.

4. В агпайтовых породах отмечается высокая концентрация марганца (0,33%  $MnO$ ), она выше, чем в других типах магматических пород. Марганец входит в состав темноцветных породообразующих минералов: эгирина и арфведсонита, многочисленных цирконо- и титаносиликатов — эвдиалита, ловозерита, мурманита, лампрофиллита и др.

В миаскитовых породах марганца значительно меньше (0,15%  $MnO$ ), и концентрируется он главным образом в биотите, пироксенах и амфиболах, а также в Mn-ильмените.

5. Кальций для агпайтовых пород, по сравнению с миаскитовыми, мало характерен. В первых его меньше (2,05%  $CaO$ ), чем во вторых (2,57%  $CaO$ ). В агпайтовых нефелиновых сиенитах кальций концентрируется только в минералах, богатых натрием: в пироксенах и амфиболах (эгирине, арфведсоните), цирконо- и титаносиликатах (эвдиалите, эвколите, ринколите, ловчоррите и др.).

В миаскитовых породах широко распространены аксессуарные минералы кальция — кальцит, апатит, сфен, флюорит и другие, не характерные для агпаитовых пород.

Стронций в минералах агпаитовых нефелиновых сиенитов встречается в ассоциации с натрием, кальцием и редкоземельными элементами. Он, так же как и редкоземельные элементы, изоморфно замещает кальций в минералах. Высокое содержание стронция установлено в лампрофиллите (до 16,76% SrO), лопарите (до 3,4% SrO), в эвдиалите (до 1,42% SrO) и др. Возможно, что в агпаитовых нефелиновых породах концентрация стронция ниже, чем в миаскитовых.

Для миаскитовых пород из минералов, содержащих стронций, характерен апатит, в котором количество SrO достигает 6% и более.

В пегматитах агпаитовых пород Ловозерского массива встречается беловит — минерал, относящийся к группе апатита. В его составе найдено значительное количество щелочей (3,60% Na<sub>2</sub>O и 0,20% K<sub>2</sub>O). В этом минерале по сравнению с апатитом, почти весь кальций изоморфно замещен стронцием и редкоземельными элементами [5].

6. Титана в агпаитовых нефелиновых сиенитах больше (1,03% TiO<sub>2</sub>), чем в миаскитовых (0,67% TiO<sub>2</sub>). В агпаитовых породах очень разнообразны минералы титана, обычно содержащие в своем составе натрий (мурманит, ломоносвит, рамзаит, лампрофиллит, нештунит, лопарит и др.).

В миаскитовых породах минералы титана немногочисленны, причем натрий в них, как правило, отсутствует (сфен, ильменит, титаномагнетит, окислы титана — рутил, брукит, анатаз).

7. В агпаитовых нефелиновых сиенитах наблюдается высокая концентрация редких и рассеянных элементов. Для большинства названных пород она обычно больше, чем в миаскитовых породах.

Цирконий и гафний. Эти элементы входят в состав широко распространенных цирконосиликатов агпаитовых пород — эвдиалита, эвколита, ловозерита и других, имеющих в своем составе натрий. В количественном отношении цирконий в них значительно преобладает над гафнием. В целом в агпаитовых породах величина циркониево-гафниевого отношения около 41. Цирконий и гафний частично концентрируются и в титаносиликатах, содержащих натрий (ломоносвит, мурманит и др.), изоморфно замещая в них титан, а также в темноцветных породообразующих минералах — эгирине (до 0,48% ZrO<sub>2</sub> + HfO<sub>2</sub>) и арфведсоните (до 0,12% ZrO<sub>2</sub> + HfO<sub>2</sub>). Прямой зависимости между суммарным количеством щелочей (натрием и калием), с одной стороны, и цирконием и гафнием, с другой, — как это иногда отмечается в литературе, не наблюдается. Так, например, в урритах Ловозерского массива (табл. 2) среднее содержание суммы щелочей выше (14,43% Na<sub>2</sub>O и 4,15% K<sub>2</sub>O), чем в эвдиалитовых луавритах (9,70% Na<sub>2</sub>O и 4,45% K<sub>2</sub>O), тогда как концентрация циркония и гафния в последних гораздо выше (1,00—1,50% ZrO<sub>2</sub> + HfO<sub>2</sub>) по сравнению с урритами (0,1—0,2% ZrO<sub>2</sub> + HfO<sub>2</sub>). Концентрация циркония в миаскитовых нефелиновых сиенитах ниже, чем в агпаитовых породах, причем для миаскитовых пород из циркониевых минералов характерен лишь циркон.

Ниобий и тантал. Самостоятельных минералов в агпаитовых нефелиновых сиенитах эти элементы не образуют; они входят в состав минералов, содержащих титан (мурманит, ломоносвит, лопарит и др.) и цирконий (эвдиалит и др.), изоморфно их замещая. Значительная часть ниобия и тантала связана также с эгирином, в котором они тоже, вероятно, изоморфно замещают титан и цирконий. Например, в Ловозерском массиве в эгирине из эгиринового луаврита имеется 0,15% ниобия, 0,015% тантала и 1,38% титана, а в эгирине из эвдиалитового луаврита — 0,147% ниобия, 0,015% тантала и 1,63% титана. Эгирин является породообразующим минералом ряда агпаитовых пород. Количество его в агпаитовых нефелиновых сиенитах достигает 45%.

Средний химический состав (в %) и основные петрохи

Компонент	I фаза		II фаза				Средний состав
	Нефелиновые сиениты	Уртиты	Фойяиты	Луавриты	Амфиболовые луавриты		
SiO <sub>2</sub>	51,27	43,76	53,28	53,99	52,99	53,16	
TiO <sub>2</sub>	1,35	0,80	0,74	1,08	1,10	0,92	
ZrO <sub>2</sub>	0,167	—	—	—	—	0,290	
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,042	—	—	—	—	0,096	
TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,12	—	—	—	—	0,20	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,34	27,76	19,00	15,78	13,98	17,50	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,70	3,35	4,57	7,97	4,54	6,28	
FeO	1,42	0,86	1,26	1,94	4,45	1,70	
MnO	0,22	0,20	0,25	0,25	0,41	0,25	
MgO	1,60	0,40	0,85	1,40	3,50	1,16	
CaO	2,26	1,75	1,10	1,80	2,43	1,45	
SrO	0,24					0,098	
BaO	0,095	0,08	0,134	0,10	0,09	0,125	
Na <sub>2</sub> O	9,61	14,43	10,10	9,20	10,05	9,85	
K <sub>2</sub> O	4,49	4,15	5,70	4,68	5,06	5,07	
H <sub>2</sub> O	0,95	1,30	1,35	1,04	0,80	1,17	
F	0,21	0,06	0,11	0,14	0,87	0,12	
Cl	0,07	0,36	0,20	0,06	—	0,105	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,60	0,60	0,28	0,12	0,34	0,20	
Число анализов	11	13	16	20	6	55	
Коэффициент агрегатности . . .	1,07	1,02	1,20	1,28	1,57	1,24	
Числовые характеристики химического							
<i>a</i>	26,79	39,56	26,79	21,73	18,79	24,53	
<i>c</i>	1,91	0,65	5,47	6,05	8,58	5,76	
<i>b</i>	9,69	6,50	3,20	8,00	10,86	5,83	
<i>s</i>	61,59	53,40	64,70	64,20	61,67	63,88	
— <i>Q</i>	32,29	72,76	29,50	21,20	22,72	27,06	
<i>f'</i>	38,70	53,30	5,60	40,30	<i>n'</i> = 20,25	29,30	
<i>m'</i>	29,20	11,10	47,20	30,7	55,10	35,35	
<i>c'</i>	32,10	35,60	47,20	29,00	24,65	35,35	
<i>n</i>	74,60	83,7	67,2	67,7	60,00	68,85	

Ниобий в нефелиновых сиенитах в количественном отношении преобладает над танталом. Ниобиево-танталовое отношение в них обычно около 12. На магматическом этапе разделения ниобия и тантала не происходит, поэтому величины ниобиево-танталового отношения близки к этому значению в породах и в минералах как с высоким, так и с низким содержанием титана или циркония. В Ловозерском массиве же в некоторых минералах величины ниобиево-танталового отношения имеют резкое

Таблица 2

## мические характеристики пород Ловозерского массива

III фаза						Средний состав пород массива
Эвдиалитовые луавриты	Порфиرويدные луавриты	Порфиرويدные луавриты с ловозеритом	Пойкилитовые содалитовые сиениты	Тавиты	Средний состав	
52,52	54,67	52,88	47,57	44,20	52,38	52,90
1,50	0,92	2,47	0,44	1,31	1,48	1,04
—	—	—	—	—	1,49	0,50
—	—	—	—	—	0,155	0,414
—	—	—	—	—	0,25	0,20
15,17	16,95	12,54	21,90	22,30	15,36	17,20
7,10	6,76	7,56	5,18	5,52	7,04	6,34
1,90	1,17	1,58	0,85	1,57	1,82	1,70
0,52	0,53	1,04	0,38	0,19	0,51	0,30
1,34	0,74	1,04	0,34	0,36	1,27	1,20
}2,15	}1,50	}1,60	}0,66	}0,78	1,85	1,56
					0,22	0,12
0,11	0,06	0,03	—	—	0,10	0,12
9,70	9,41	8,16	12,78	16,50	9,76	9,93
4,45	5,44	4,19	5,58	1,42	4,49	4,93
1,66	1,80	4,00	1,05	2,78	1,68	1,24
0,18	—	0,12	0,25	—	0,18	0,14
0,21	—	—	2,69	2,55	0,28	0,16
0,16	0,03	0,29	0,71	0,03	0,15	0,18
18	5	8	1	3	35	101
1,36	1,34	1,43	1,22	1,28	1,36	1,25
состава пород по А. Н. Заварицкому						
21,25	23,70	18,26	32,14	32,87	21,77	24,11
7,88	6,10	7,74	6,04	6,89	7,88	6,13
5,94	4,80	5,83	2,76	4,00	5,79	5,64
64,93	65,50	68,24	59,07	56,20	64,63	64,17
20,52	22,60	7,89	52,19	60,00	22,23	26,40
13,10	32,80	31,65	n'=46	n'=57,4	13,70	25,02
39,30	26,90	31,65	21,60	16,70	38,75	37,50
47,60	40,3	36,70	32,43	25,90	47,55	37,50
68,00	65,5	64	72,8	93,8	67,10	68,90

отклонение от приведенного значения. К их числу из циркониевых минералов относятся: ловозерит ( $Nb/Ta = 1,1-1,4$ ), катаплет (около 1,1) циркон (1,6—1,87), а из титансодержащих — белянкинит (около 72) и герасимовскит (71—120). Эти минералы являются вторичными или значительно измененными. Следовательно, при постмагматических процессах иногда наблюдается отделение ниобия от тантала. В цирконсодержащих минералах происходит уменьшение ниобиево-танталового отношения

до 1,1, а в титансодержащих — увеличение его до 120. Такое отделение ниобия от тантала обусловлено большим сходством химических свойств циркония с танталом, чем с ниобием, а титана — с ниобием, чем с танталом. Различия в химических свойствах ниобия и тантала более четко проявляются при постмагматических процессах, в которых большую роль играет вода.

Для миаскитовых пород из минералов ниобия и тантала характерен лишь один минерал — пирохлор. В его составе кальций значительно преобладает над щелочами.

Редкоземельные элементы в агпайтовых нефелиновых сиенитах связаны главным образом с минералами титана и циркония, содержащими, наряду с натрием, кальций и стронций (ринколит, лопарит, эвдиалит и др.).

Совместное нахождение редкоземельных элементов, кальция, стронция и натрия объясняется тем, что редкоземельные элементы и стронций замещают кальций в названных выше минералах, причем, наличие натрия благоприятствует вхождению редкоземельных элементов в кристаллические структуры минералов кальция ( $TR^{3+} + Na^{1+} \rightarrow 2Ca^{2+}$ ).

В агпайтовых нефелиновых сиенитах концентрация редкоземельных элементов выше, чем в миаскитовых. Среднее содержание редкоземельных элементов в агпайтовых породах Ловозерского массива 0,20%  $TR_2O_3$ , в агпайтовых породах Илимауссак — 0,12—0,58%, тогда как в миаскитовых породах оно значительно ниже — 0,016—0,036% [1]. В породах Ловозерского массива к концу магматического процесса происходило накопление редкоземельных элементов и особенно элементов иттриевой группы.

По данным Ю. А. Балашова [1], среднее содержание редкоземельных элементов в породах первой интрузивной фазы 0,12%  $TR_2O_3$ , второй — 0,20% и третьей — 0,25%, а величина отношения  $\Sigma Ce / \Sigma Y$  соответственно около 6,5; 5,7 и 1,8.

Элементы иттриевой группы связаны преимущественно с эвдиалитом, в котором на их долю приходится от 26 до 48% от суммы редкоземельных элементов в минерале.

В миаскитовых породах редкоземельные элементы концентрируются главным образом в минералах кальция, не содержащих натрия — в апатите, сфене, бритоците и др.

Бериллий, литий, галлий. Эти элементы находятся в рассеянном состоянии, изоморфно замещая другие элементы. Бериллий, по-видимому, замещает кремний, литий — магний, галлий — алюминий и трехвалентное железо. Однако следует отметить, что в пегматитах агпайтовых пород встречаются акцессорные минералы бериллия (чкаловит, эвдидимит, эпидидимит, лейкофан и др.), а также лития (тайниолит, полилитионит), которые в миаскитовых нефелиновых сиенитах пока не обнаружены.

Рубидий, таллий, цезий. В агпайтовых нефелиновых сиенитах рубидия, таллия и цезия содержится меньше ( $250 \cdot 10^{-4}\%$  Rb;  $0,82 \cdot 10^{-4}\%$  Tl и  $1,5 \cdot 10^{-4}\%$  Cs), чем в миаскитовых ( $436-950 \cdot 10^{-4}\%$  Rb [11, 16];  $0,2-3,7 \cdot 10^{-4}\%$  Tl [4] и  $5,6-38 \cdot 10^{-4}\%$  Cs [11, 16]). Это можно объяснить, если учесть, что названные элементы находятся в рассеянном состоянии и обычно связаны с минералами, имеющими в своем составе калий, изоморфно замещая последний.

Концентрация калия в агпайтовых породах ниже, чем в миаскитовых (см. табл. 1).

8. Уран и торий. Агпайтовые нефелиновые сиениты содержат большие количества урана и тория. Например, в породах Ловозерского массива установлено около  $16 \cdot 10^{-4}$  урана, что в четыре раза превышает среднее содержание данного элемента в кислых породах. Торий-урановое отношение в нефелиновых сиенитах, вероятно, ниже, чем в других типах маг-

матических пород. Так, в породах Ловозерского массива величина названного отношения составляет около 2,8 [12].

В миаскитовых породах урана и тория меньше, чем в агпайтовых, торий-урановое отношение в них также небольшое — 1,4—4,4, в среднем около 2,2 [9].

9. При формировании агпайтовых нефелиновых сиенитов большое значение имели F, Cl, H<sub>2</sub>O и малое — CO<sub>2</sub>.

Фтор входит в состав минералов, содержащих натрий: щелочных амфиболов (арфведсонита и др.), многих титаносиликатов (лампрофиллита, ринколита, ловчоррита), изоморфно замещающая в них кислород или гидроксил, а также образует и самостоятельный минерал — виллиомит. Последний широко распространен в агпайтовых нефелиновых сиенитах Ловозерского массива, а, кроме того, установлен в агпайтовых породах ряда других массивов (Хибинский, Илимауссакский, о-ва Лос).

Концентраторами фтора в агпайтовых нефелиновых сиенитах являются минералы, образующиеся в конце магматического этапа формирования пород. Например, выделения виллиомита в породах приурочены к промежуткам между породообразующими минералами. Для виллиомита характерна ассоциация с содалитом и анальцимом. Другие цеолиты, кроме анальцима, совместно с виллиомитом не наблюдаются. Выделения фтора из магматического расплава в газовую фазу, вероятно, не происходило, поскольку избыток щелочей (натрия) на поздних этапах формирования агпайтовых пород связывал фтор, приводя к образованию виллиомита.

В миаскитовых породах концентрация фтора, по-видимому, выше, чем в агпайтовых. Так, в миаскитовых нефелиновых сиенитах массива Сахариок найдено 0,31—0,37% F, Вишневогорского массива — 0,23% F (аналитик Л. Н. Когарко), среднее же содержание фтора в агпайтовых породах Ловозерского массива около 0,14% F. Фтор в миаскитовых породах входит в состав амфиболов, слюд и минералов кальция — апатита флюорита и сфена.

Хлор очень характерен для агпайтовых пород. Он связан главным образом с содалитом и эвдиалитом, которые широко распространены в агпайтовых нефелиновых сиенитах Ловозерского массива (эвдиалитовые дуэвриты, тавит, пойкилитовый содалитовый сиенит), Илимауссакского (какортокиты, науяит, содалитовый сиенит) и др.

Содержание хлора в миаскитовых породах, вероятно, значительно более низкое, чем в агпайтовых. Содалит в миаскитовых нефелиновых сиенитах отсутствует.

В агпайтовых породах сильно развиты постмагматические процессы, вследствие которых образуется большое количество минералов, содержащих воду. Из них наиболее распространенные цеолиты, образующиеся в основном по нефелину и содалиту. Кроме цеолитов, вода обнаружена и в других минералах, например, в ряде цирконо- и титаносиликатов — ловозерите (около 15% H<sub>2</sub>O), мурманите (примерно 12—13% H<sub>2</sub>O) и др.

Углекислота для агпайтовых пород мало характерна. В миаскитовых нефелиновых сиенитах она играет большую роль; в них часто встречается кальцит.

10. В агпайтовых породах Ловозерского массива установлено высокое содержание бора —  $15 \cdot 10^{-4}$  %.

11. Геохимия фосфора в агпайтовых породах очень своеобразна: он концентрируется в минералах группы ломоносовита, содержащих значительные количества натрия.

В миаскитовых нефелиновых сиенитах фосфор ассоциирует с кальцием, входя в состав апатита.

12. Геохимия хрома и никеля (элементов, типичных для ультраосновных и основных пород), а также ванадия заслуживает большого внима-

ния. Содержание этих элементов в агпаитовых нефелиновых сиенитах выше, чем в миаскитовых (табл. 3).

Для нефелиновых сиенитов характерна общность геохимической истории хрома, никеля и ванадия с железом.

13. Цинк и свинец. Цинка в агпаитовых нефелиновых сиенитах

Таблица 3  
Средние содержания хрома, никели и ванадия в нефелиновых сиенитах (в  $10^{-4}$  %)

Порода, массив	Cr	Ni	V
Агпаитовые нефелиновые сиениты:			
Ловозерский массив . . . . .	27,8	12,0	108,4
Плимауссакский массив (какорткиты и дуяврнты) . . . . .	29,5	41,5	103,7
Миаскитовые нефелиновые сиениты:			
Массив Соустова . . . . .	21	5,5	40,0
Массив Сахарнок . . . . .	22,8	8,0	37,2
Вишневые горы . . . . .	22,5	2,6	35,0

содержится больше, чем в миаскитовых, причем его количество значительно преобладает над свинцом. Средняя величина отношения Zr/Pb для пород Ловозерского массива составляет около 16.

Отмеченные выше особенности химического состава типичных агпаитовых пород и в первую очередь избыток щелочей над алюминием, обуславливают своеобразие минералогического состава названных пород, а также и парагенетических ассоциаций элементов в их минералах. Это положение хорошо можно иллюстрировать примерами из геохимии фтора и фосфора. Как уже отмечалось выше, в агпаитовых нефелиновых сиенитах (для фтора и фосфора) характерна ассоциация с натрием. Фтор входит в состав арфведсонита, титаносиликатов, содержащих натрий — лампрофиллита, ринколита и других, а также виллиомита, а фосфор — в состав ломоносовита. В миаскитовых породах для этих элементов типична ассоциация не с натрием, а с кальцием; в них вместо виллиомита (NaF) и ломоносовита ( $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Si}_2\text{O}_9 \cdot \text{Na}_3\text{PO}_4$ ) появляются флюорит ( $\text{CaF}_2$ ) и апатит  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F},\text{OH})_2$ .

В распределении редких и рассеянных элементов в нефелиновых сиенитах намечается определенная закономерность. Она выражается, как правило, в том, что концентрация редких и рассеянных элементов в агпаитовых нефелиновых сиенитах заметно выше, чем в миаскитовых. Это можно проследить на примерах бериллия, лития, галлия и других элементов (табл. 4).

Кроме того, следует отметить, что агпаитовые нефелиновые сиениты отличаются от миаскитовых более высоким содержанием хрома, никеля, ванадия, цинка, бора, хлора и фтора.

Среди других типов магматических пород максимальная концентрация вышеназванных элементов особенно характерна для кислых, но и в последних она ниже, чем в агпаитовых нефелиновых сиенитах (исключение составляет лишь литий). Для сравнения средние содержания этих элементов в кислых породах, по данным А. П. Виноградова [5], также приведены в табл. 4.

Таблица 4

Средние содержания редких и других элементов в нефелиновых сиенитах и кислых породах (в  $n \cdot 10^{-4} \%$ )

Элемент	Агпаитовые нефелиновые сиениты		Мнаскаитовые нефелиновые сиениты		Кислые породы (по А. П. Виноградову)
	Ловозерский массив	литературный источник	разные массивы	литературный источник	
Be	12	[2]	2—7	[2]	5,5
Li	37	—	23	[16]	40
Ga	60	—	31—62	[3]	20
TR	1700	[1]	160—360	[1]	292
Zr	3630	—	148—480	[9]	200
Hf	85	—			4
Nb	692	—	100—240	[8]	20
Ta	57	—	8—20	[8]	3,5
U	16	[14]	1,7—7,7	[9]	3,5
Zn	201	—	23	[20]	60
Pb	14,6	—	12	[21]	20
Cr	27,8	—	21,0—22,8	—	25
Ni	12,0	—	2,6—8,0	—	8
V	108,4	—	35—40	—	40
B	15	—	9	[16]	15
Cl	1600	—	1200	—	240
F	1400	[10]	1100	—	800

Закономерности распределения редких и рассеянных элементов в агпаитовых нефелиновых сиенитах, равно как и в других типах магматических пород, обусловлены геохимической историей петрогенных элементов. Это довольно отчетливо видно на примере Ловозерского массива. Последний сложен породами, сформировавшимися в несколько интрузивных фаз. К породам первой интрузивной фазы относятся равномернозернистые, порфиридные, пойкилитовые и другие нефелиновые сиениты и нефелиново-гидросодалитовые сиениты, ко второй — комплекс уртитов, фойяитов и лувяритов, к третьей — эвдиалитовые лувяриты и связанные с ними порфиридные лувяриты, пойкилитовые содалитовые сиениты и тавиты, к четвертой — дайковый комплекс щелочных лампрофиров. Породы первой фазы составляют около 5% объема массива, второй — 77%, третьей — 18% и четвертой — не более 0,01%. Если породы второй интрузивной фазы принять за 100%, то из них, в свою очередь на долю уртитов и переходных разновидностей уртит—ювит приходится около 5%, фойяитов — 42%, эгириновых и эгириново-амфиболовых лувяритов — 48%, амфиболовых лувяритов — 3%. Среди пород третьей интрузивной фазы наиболее распространены эвдиалитовые лувяриты, которые составляют 92%, а наименее распространены: порфиридные лувяриты, составляющие 3%; порфиридные лувяриты, обогащенные ловозеритом, и ломоносвит — мурманитом — 2%; пойкилитовые содалитовые сиениты и тавиты — 3%.

Средний химический состав пород Ловозерского массива приведен в табл. 2. В массиве наблюдается закономерное изменение среднего состава пород от первой интрузивной фазы к третьей, которое выражается в сле-

дующем: 1) происходит уменьшение дефицита кремнекислоты, величина  $-Q$  убывает с 32,29 (I интрузивная фаза) до 22,23 (III фаза) и одновременно несколько увеличивается параметр  $S$  (с 61,59 до 64,63); 2) снижается роль щелочей, связанных в алюмосиликатах (полевых шпатах, нефелине, содалите), и соответственно параметр  $a$  падает от 26,79 (I фаза) до 21,77 (III фаза); 3) возрастает параметр  $\bar{c}$  от 1,91 (I фаза) до 7,88 (III фаза); 4) увеличивается коэффициент агпаитности с 1,07 (I фаза) до 1,36 (III фаза) и незначительно повышается отношение  $Fe_2O_3/FeO$  от 3,3 до 3,9.

Аналогичная закономерность в изменении химического состава проявляется и в ряду пород второй

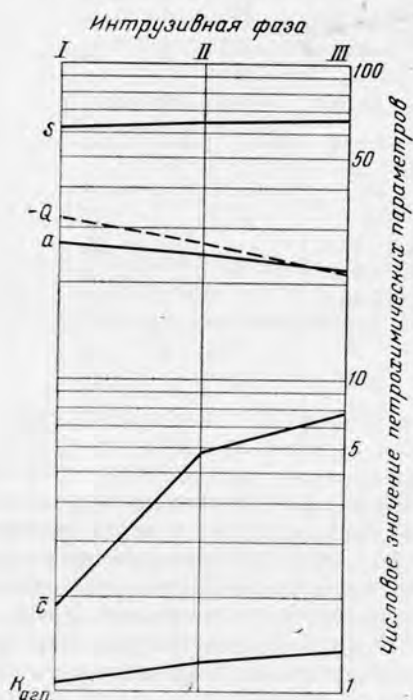


Рис. 2. Величины петрохимических параметров пород различных интрузивных фаз Ловозерского массива

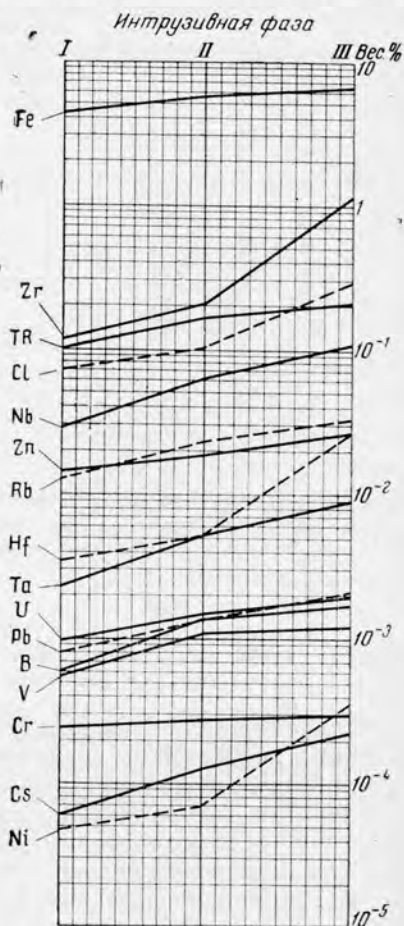


Рис. 3. Содержание редких и других элементов в породах различных интрузивных фаз Ловозерского массива. (На рис. 3 содержания Ni, Cr и V ошибочно занижены в 10 раз)

интрузивной фазы. Последние формировались неодновременно: вначале образовались уртиты, затем фойиты и наконец — луавриты. Среди пород этой фазы наблюдается такое изменение петрохимических параметров от уррита к луавриту:

- величина  $-Q$  уменьшается с 72,76 до 20,58;
- »  $a$  » с 39,56 до 21,73;
- »  $\bar{c}$  увеличивается от 0,65 до 6,65;
- коэффициент агпаитности увеличивается от 1,02 до 1,28.

В породах Ловозерского массива содержание редких и рассеянных элементов коррелируется с рядом петрохимических параметров. При сравнении среднего химического состава пород I, II и III интрузивных

фаз устанавливается следующая зависимость: с уменьшением дефицита кремнекислоты (параметр —  $Q$ ) и щелочей, входящих в состав алюмосиликатов (параметр  $a$ ), при одновременном увеличении роли щелочей в формировании темноцветных минералов (параметр  $\bar{c}$ ) и коэффициента агпаитности (см. рис. 2) происходит увеличение содержания редких, рассеянных — Nb, Ta, Zr, Hf, TR (особенно иттриевой группы), Ga, Rb, Li, Cs, U и ряда других элементов — Cr, Ni, V, Zn, Pb, B, Cl — к концу магматического процесса. Породы III интрузивной фазы в данном массиве значительно богаче редкими элементами, чем породы I и II интрузивных фаз (табл. 5 и рис. 3). Однако следует отметить, что среди пород, собственно II и III интрузивных фаз эта закономерность,

Таблица 5  
Содержание редких и других элементов в породах различных интрузивных фаз Ловозерского массива (в  $n \cdot 10^{-4}\%$ )

Элемент	I фаза	II фаза	III фаза	Литературный источник
Rb	130	230	320	—
Cs	0,6	1,3	2,2	—
TR	1025	1700	2135	Балашов Ю. А. [1]
Zr	1200	2100	11030	—
Hf	34	51	254	—
Nb	296	630	1064	—
Ta	22,8	52	90	—
U	9,9	15,3	19,7	Сапрыкина Т. В. [14]
Zn	145	189	260	—
Pb	8	13,4	20,5	—
Cr	24,5	27,6	29,4	—
Ni	4,6	7,0	34,0	—
V	56	109,1	120,5	—
Fe	43900	57100	63400	—
B	6	14	17	—
Cl	700	1050	2800	Костецкая Е. В. [13]

т. е. обогащение редкими и рассеянными элементами более молодых пород, не всегда наблюдается. Вероятно, при формировании пород из расплава той или иной интрузивной фазы на распределение элементов оказывают влияние не только их химические и кристаллохимические свойства, но также и условия кристаллизации расплава: температура, давление, порядок и скорость кристаллизации.

В результате сопоставления изложенного выше фактического материала возникает два вопроса: 1) какие же породы, агпаитовые или миаскитовые нефелиновые сиениты, формируются в процессе магматической дифференциации раньше и 2) почему концентрация редких и ряда других элементов в агпаитовых породах выше, чем в миаскитовых.

Основываясь на геологических наблюдениях и анализе диаграмм плавкости силикатных систем, можно предположить, что в процессе магматической дифференциации расплава, обогащенного щелочами, вначале образуются нефелиновые сиениты миаскитового ряда, а затем — агпаитовые нефелиновые сиениты с более высоким содержанием редких и рассеянных элементов. Ловозерский массив, безусловно, служит подтверждением

такого предположения, поскольку в нем, как показано выше, породы III интрузивной фазы характеризуются не только более высоким коэффициентом агпаитности, чем породы II и I фаз, но одновременно и более высокой концентрацией в них как редких, так и рассеянных элементов.

По-видимому, прав А. Е. Ферсман [15], который писал, что если «...в магме по тем или иным причинам получился избыток щелочей или вообще сильных катионов», то этот избыток «...не может привести к энергетически устойчивой гетеровалентной постройке, так как не хватает кислотных радикалов или анионов для усреднения».

Восстановление равновесия в расплаве, обогащенном щелочами, обуславливается поступлением в него в процессе магматической дифференциации дополнительных анионов, возможно, и путем диффузии. Кроме того, повышенная щелочность, вероятно, может нейтрализоваться и в результате перехода части амфотерных катионов в комплексные анионы. По этому вопросу А. Е. Ферсман писал [15]; «Увеличение силы катионов в расплаве, особенно одновременно с увеличением содержания кислорода, должно вести к образованию из части катионов комплексных анионов, что относится в первую очередь к Al, Ti, Zr, Fe<sup>3+</sup> и т. д.». Он считал возможным появление в расплаве таких комплексных анионов, как [TiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup>, [ZrO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> и [FeO<sub>4</sub>]<sup>5-</sup>.

Нефелиновые сиениты формировались из остаточных расплавов, обогащенных щелочами, а агпаитовые их разности из расплавов, обогащенных одновременно и редкими элементами. Такие расплавы могли образовываться в процессе дифференциации той или иной магмы различными путями — в результате кристаллизационной дифференциации, диффузии, ассимиляции и др. Остаточные расплавы, из которых формировались агпаитовые нефелиновые сиениты, вероятно, возникали более сложными путями, включая и кристаллизационную дифференциацию и другие процессы.

Агпаитовые нефелиновые сиениты по концентрации наиболее характерных для них элементов скорее сходны с кислыми, чем с ультраосновными и основными породами. Например, в Ловозерском массиве содержание большинства элементов, типичных для кислых пород, выше, чем в последних. К числу таковых относятся: Na, K, Rb, Be, Ga, TR (включая и Y), Zr, Hf, Nb, Ta, Th, U, F, Cl. Ряд элементов, характерных для основных пород (Mg, Ca, Cr, Ni), находятся в породах вышеупомянутого массива в тех же количествах, что и в кислых породах.

Подводя итог всему сказанному, можно сделать следующие выводы:

1. Агпаитовые нефелиновые сиениты отличаются от миаскитовых более высоким содержанием щелочей, железа, марганца, титана, редких и рассеянных элементов (Nb, Ta, Zr, Hf, TR, Ga, Be, Li, U), а также Cr, Ni, V, Zn и Cl, но меньшим количеством кремнезема, алюминия, кальция и углекислоты.

2. Концентрация большинства редких, рассеянных элементов (Nb, Ta, Zr, Hf, TR, Ga, Be, Th, U) и ряда других (Mn, Zn, Cl) в агпаитовых нефелиновых сиенитах выше, чем в иных типах магматических пород. По содержанию редких и ряда других элементов агпаитовые породы больше сходны с кислыми, чем с ультраосновными и основными породами.

3. Закономерности распределения редких и рассеянных элементов в нефелиновых сиенитах обусловлены геохимической историей петрогенных элементов. В Ловозерском массиве содержание редких элементов коррелируется с рядом петрохимических параметров. Так от пород первой интрузивной фазы к третьей, с уменьшением значения величин параметров —  $Q$  и  $a, b, f, n$ , при одновременном увеличении  $\bar{c}$ ,  $s, m', c'$  и коэффициента агпаитности, наблюдается увеличение содержания редких рассеянных (Nb, Ta, Zr, Hf, TR, Ga, Rb, Li, Cs, U), а также и некоторых других (Zn, Pb, Cr, Ni, V, B, C) элементов. В породах одной и той же интрузивной фазы отмеченная закономерность проявляется не всегда.

4. Особенности геохимии и минералогии агпайтовых пород в первую очередь определяются соотношением щелочей и алюминия, поэтому из петрохимических параметров ( $a$ ,  $b$ ,  $\bar{c}$ , —  $Q$  и др.) наиболее полно их отражает коэффициент агпайтности.

*Институт геохимии и аналитической химии  
им. В. И. Вернадского АН СССР*

### Л и т е р а т у р а

1. Балашов Ю. А. Закономерности распределения редкоземельных элементов в щелочных горных породах. Канд. дисс., ГЕОХИ АН СССР, 1962.
2. Беус А. А. Геохимия бериллия.— Геохимия, 1956, № 5.
3. Борисенок Л. А. Распределение галлия в горных породах Советского Союза.— Геохимия, 1959, № 1.
4. Воскресенская Н. Т. Содержание таллия в магматических породах Большого Кавказа и некоторых других районов СССР.— Геохимия, 1951, № 7.
5. Виноградов А. П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры.— Геохимия, 1962, № 7.
6. Власов К. А., Кузьменко М. В., Еськова Е. М. Ловозерский щелочной массив. Изд-во АН СССР, 1959.
7. Дэлл Р. О. Изверженные породы и глубины земли. ОНТИ СССР, 1936.
8. Еськова Е. М. Основные черты геохимии ниобия и тантала в нефелиновых сиенитах СССР. Доклады сов. геологов на XXI сессии Междунар. геол. конгр. Геохимические циклы. Госгеолтехиздат, 1960.
9. Еськова Е. М., Минеев Д. А., Минеева И. Г. Уран и торий в щелочных породах Урала.— Геохимия, 1962, № 9.
10. Когарко Л. Н. Особенности распределения фтора в нефелиновых сиенитах Ловозерского массива.— Геохимия, 1962, № 4.
11. Злобин Б. И. Цезий в щелочных породах.— Геохимия, 1962, № 6.
12. Комлев Л. В. Содержание и геохимические закономерности распределения радиоактивных элементов в некоторых гранитах СССР. Докт. дисс., 1950.
13. Костецкая Е. В. Некоторые закономерности в распределении хлора в нефелиновых сиенитах Ловозерского массива.— Геохимия, 1961, № 10.
14. Сапрыкина Т. В. О распределении урана в породах Ловозерского щелочного массива.— Геохимия, 1959, № 5.
15. Ферсман А. Е. Геохимия, III. ОНТИ, Химтеорет, 1937.
16. Goldschmidt V. M. Geochemistry. Oxford, 1954.
17. Johansen A. A descriptive petrography of the igneous rocks. Chicago, 1949.
18. Nockolds. Average chemical compositions of some igneous rocks.— Bull. Geol. Soc., America, 1954, 65, N 10.
19. Ussings N. V. Geology of the country around Julianehaab, Greenland.— Meddel. om Gronland, 1911, 38.
20. Wedepohl K. H. Untersuchungen zur Geochemie des Zinks.— Geochim. et Cosmochim. Acta, 3, N 2/3,
21. Wedepohl K. H. Untersuchungen zur Geochemie des Bleis.— Geochim. et Cosmochim. Acta, 10 N 1/2, 1956.

*А. С. Павленко*

### ПОВЕДЕНИЕ ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ И НЕКОТОРЫХ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРОЦЕССАХ ФОРМИРОВАНИЯ ЩЕЛОЧНЫХ ПОРОД

В настоящее время решение вопросов о происхождении и путях формирования щелочных пород приобрело большой теоретический и практический интерес. Существующие теории и тем более каждая из них в отдельности не могут решить проблему происхождения всего известного многообразия щелочных пород и объяснить их геохимические особенности. Поэтому к решению этих вопросов приходится привлекать новые методы и представления. Особенно продуктивным оказалось использование представлений об открытых природных системах, состоянии которых, помимо температуры и давления, определяется химическими условиями внешней среды, то есть химическими потенциалами компонентов, для которых система «вполне» открыта. Естественным следствием теории систем с вполне подвижными компонентами явился принцип кислотно-основного взаимодействия компонентов в растворах и расплавах [4, 5]. Этот принцип как один из наиболее важных законов, регулирующих геохимические процессы, является в то же время составной частью более общих термодинамических закономерностей, а именно принципа Ле Шателье. При повышении щелочности среды противодействие системы выразится в повышении потенциалов или валовых коэффициентов активностей оснований в порядке понижения электроотрицательности, что равнозначно увеличению их содержаний в недиссоциированной фазе и, с другой стороны, — в понижении валовых коэффициентов активности кислот. Амфотерные элементы будут реагировать на повышение щелочности повышением валовых коэффициентов активностей своей электроположительной формы, со смещением равновесия в диссоциированной фазе в сторону координированной электроотрицательной формы. Аналогичное смещение равновесия в сторону координированной многовалентной формы в диссоциированной фазе будет наблюдаться для элементов переменной валентности.

Очевидно, что использование принципа кислотно-основного взаимодействия может оказаться особенно продуктивным при изучении и объяснении образования щелочных пород, поскольку именно с ними связываются наиболее резкие колебания условий щелочности.

В соответствии с общепринятой трактовкой Шенда к щелочным породам относятся породы с дефицитом  $\text{SiO}_2$  или  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или обоих вместе по отношению к щелочам, что означает присутствие в них фельдшпатоидов, либо щелочных темноцветных, либо тех и других вместе. Кроме того, к щелочным породам относят обычно также щелочные сиениты, которые в общем случае насыщены щелочами по отношению к  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и не содержат, следовательно, фельдшпатоидов и щелочных темноцветных.

Подавляющее большинство исследователей признает ведущую роль кристаллизационной дифференциации при формировании комплексов с участием щелочных пород, на что указывает соответствие процесса их формирования законам эвтектической кристаллизации.

Попытаемся рассмотреть петрохимические и геохимические эффекты кристаллизационной дифференциации при наличии кислотно-основного взаимодействия компонентов в расплаве в условиях различной щелочности.

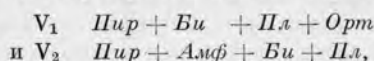
Для базальтоидных и гранитоидных пород наиболее распространеного типа парагенетические отношения последовательно кристаллизующихся минералов трех главных линий, а именно силикатов кальция, магния и железа, известково-натровых полевых шпатов и щелочных полевых шпатов, отражаются известным эмпирическим реакционным рядом Боуэна. Однако, как это показано Д. С. Коржинским [3], этот ряд справедлив лишь для определенных условий щелочности, которую можно выразить величиной и соотношением потенциалов  $K_2O$  и  $Na_2O$ , являющихся при магматических процессах вполне подвижными компонентами. При других значениях потенциалов парагенетические отношения минералов будут иными. Именно, с повышением потенциалов щелочей щелочные полевые шпаты будут ассоциироваться со все более высокотемпературными темноцветными и со все более основными плагиоклазами. В соответствии с диаграммой парагенезисов гранитоидных пород Д. С. Коржинского [3] выделяется пять полей щелочности с различными парагенетическими отношениями минералов и соответственно пять различных реакционных рядов кристаллизации.

Аналогичная зависимость устанавливается и для нефелиново-сиенитовых пород (см. диаграмму В. С. Соболева [10]), которая была заново рассчитана нами совместно с Л. В. Филипповым. Диаграмма строится исходя из шестиминерального парагенезиса тералита, принятого за нон-вариантный. Дивариантные четырехминеральные поля, включая избыточный нефелин, по часовой стрелке, начиная с поля наименьшей щелочности, отвечают следующим типам нефелиновых сиенитов:

$V_H^1$	<i>Пир</i> + <i>Би</i> + <i>Пл</i> <i>Пир</i> + <i>Амф</i> + <i>Би</i> <i>Би</i> + <i>Пл</i> + <i>Орт</i>	Поле мариуполитов
$I_H$	<i>Пир</i> + <i>Амф</i> + <i>Пл</i> <i>Амф</i> + <i>Би</i> + <i>Пл</i> <i>Би</i> + <i>Пл</i> + <i>Орт</i>	Поле миаскитов
$II_H$	<i>Пир</i> + <i>Амф</i> + <i>Пл</i> <i>Амф</i> + <i>Пл</i> + <i>Орт</i> <i>Амф</i> + <i>Би</i> + <i>Орт</i>	Поле дитронита — роговообманкового миаскита
$III_H$	<i>Пир</i> + <i>Пл</i> + <i>Орт</i> <i>Пир</i> + <i>Амф</i> + <i>Орт</i> <i>Амф</i> + <i>Би</i> + <i>Орт</i>	Поле фойяита — эссексита
$IV_H$	<i>Пир</i> + <i>Пл</i> + <i>Орт</i> <i>Пир</i> + <i>Амф</i> + <i>Би</i> <i>Пир</i> + <i>Би</i> + <i>Орт</i>	Поле лаурдалита — шонкинита

<sup>1</sup> Нумерация полей принята по аналогиям парагенезисов с полями диаграммы Д. С. Коржинского, что имеет не только формальный, но и генетический смысл, поскольку нередко в пределах единого массива парагенетические отношения минералов сохраняются в кварцсодержащих и нефелинсодержащих фациях. В этой работе римские цифры без индекса означают номера полей диаграммы гранитоидных пород; римские цифры с индексом «Н» — номера полей диаграммы нефелинсодержащих пород.

Кроме того в  $V_H$  наименее щелочном поле, которое разделяется безнефелиновой линией на более калиевое поле  $V_H^1$  и более натриевое  $V_H^2$ , при недостатке нефелина могут существовать парагенезисы без нефелина:



отвечающие щелочным и известково-щелочным сиенитам.

Изменение химического состава серий пород, образующихся в условиях различной щелочности, удобно проследить при помощи треугольных

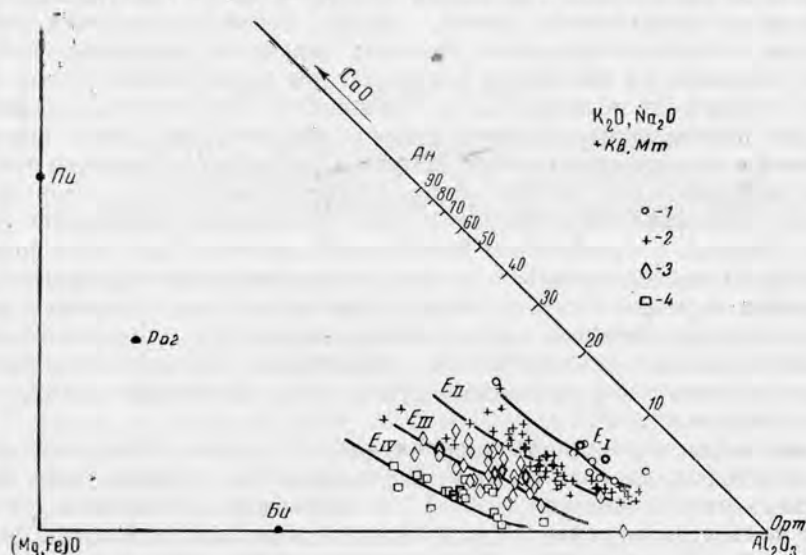


Рис. 1. Котектические линии в гранитоидах различной щелочности среднепалеозойского комплекса Восточной Тувы:

I — составы гранитоидов I поля; 2 — то же II поля; 3 — то же III поля; 4 — то же IV поля. Жирные значки — средние из анализов петрохимических типов пород;  $E_I, E_{II}, E_{III}, E_{IV}$  — главные эвтектические точки соответствующих полей. *Пи* — пироксен; *Пог* — роговая обманка; *Бу* — биотит; *Ам* — анортит; *Кв* — кварц; *Мт* — магнетит; *Орт* — ортоклаз

диаграмм, координатами которых являются виртуальные инертные компоненты систем. Для гранитоидных пород, насыщенных и пересыщенных  $SiO_2$ , это будут  $Al_2O_3$ ,  $(Mg, Fe)O$  и  $CaO$ ; для нефелиново-сиенитовых, с избыточным нефелином —  $SiO_2$ ,  $(Mg, Fe)O$  и  $CaO$ . Для гранитоидных пород на такую диаграмму (рис. 1) нанесены составы с парагенезисами I, II, III и IV полей, встречающихся в интрузиях среднепалеозойского комплекса Восточной Тувы [9]. Петрографические наблюдения, а также вариационная диаграмма рис. 2 показывают, что основная масса гранитов комплекса отвечает II полю щелочности, сиениты — III, а граносиениты и кварцевые сиениты примерно одинаково распределены по II, III и IV полям. Граниты I, «нормального», поля, встречаются в составе комплекса достаточно редко, главным образом среди пород II фазы крупных гранитных интрузий, что указывает на повышенную щелочность комплекса в целом. На диаграмме (см. рис. 1) по роям проекций составов проведены линии кристаллизации гранитоидов различных полей, которые четко указывают на зависимость путей кристаллизации и котектических и эвтектических составов от условий щелочности. Более детально анализ парагенезисов и петрохимических особенностей гранитоидов различной щелочности этого комплекса был проведен ранее [9], здесь же мы отметим только

наиболее существенные черты. По мере повышения щелочности от I к IV полям происходит расширение полей кристаллизации щелочных полевых шпатов и в меньшей степени кальцийсодержащих темноцветных за счет сужения полей плагиоклаза и магнезиально-железистых минералов. Соответственно изменяются парагенетические отношения минералов в промежуточных и главных эвтектиках. Именно в главной эвтектике I поля ( $E_I$ ) совместно с кварцем и щелочным полевым выделается кислый плагиоклаз и биотит, в эвтектиках II и III полей ( $E_{II}$  и  $E_{III}$ ) — роговая обманка и биотит и в эвтектике IV поля — пироксен и биотит. В связи с этим котектические линии и точки главных эвтектик смещаются по направлению к углу (Mg, Fe) O.

Аналогичные закономерности наблюдаются и для нефелиновых сиенитов. В массивах среднепалеозойского комплекса Восточной Тувы очень сильно проявлена фаціальная изменчивость нефелиновых сиенитов, причем встречаются представители всех полей, перечисленных выше. Наиболее широко развиты породы с парагенезисами  $II_N$ ,  $III_N$  и  $IV_N$  полей, то есть роговообманковые миаскиты, фойяиты, лаурдалиты. Реже встречаются миаскиты и особенно мариуполиты, то есть биотитово-плагиоклазовые нефелиновые сиениты с парагенезисами  $I_N$  и  $V_N$  полей, которые наблюдаются почти исключительно в массивах, расположенных среди карбонатных вмещающих пород. На диаграмме рис. 3 объединены под одним знаком анализы амфиболово-биотитовых нефелиновых сиенитов  $II_N$  и  $III_N$  полей, а также анализы биотитово-плагиоклазовых разновидностей  $I_N$  и  $V_N$ , поскольку на основании имеющихся петрографических данных провести более дробное деление невозможно. По ролям точек проведены котектические линии соответственно для  $I_N$ — $V_N$ ,  $II_N$ — $III_N$  и  $IV_N$  полей, которые также указывают на расширение поля кристаллизации щелочных полевых шпатов и смещение котектических линий и эвтектических точек в сторону обогащения магнезиально-железистым компонентом.

Таким образом, проведенный анализ полностью подтверждает выдвинутое Д. С. Коржинским положение о зависимости путей кристаллизации и котектических и эвтектических составов от режима щелочности. В силу кислотно-основного взаимодействия компонентов в расплавах возрастание щелочности ведет к повышению потенциалов оснований в порядке понижения их электроотрицательности, то есть в порядке  $(K, Na) > Ca > (Mg, Fe)$ , причем повышение потенциалов K и Na (о чем свидетельствует расширение поля кристаллизации щелочных шпатов) рассматривается как независимое. В связи с этим в ранних дифференциатах магматической серии повышенной щелочности будут накапливаться более сильные основания.

Однако приведенные трехкомпонентные диаграммы не позволяют проследить процесс дифференциации в отношении всех главных породообразующих компонентов. Наглядно это можно сделать с помощью семикомпонентной диаграммы Л. В. Лодочникова. Как видно из рис. 4, семикомпонентный состав выражается на этой диаграмме тремя фигуративными точками, то есть в общем случае ломаным вектором. Фигуративные точки слагаемых комплементарных составов — ложатся на прямые. Можно предположить, что ряды комплементарных составов будут возникать

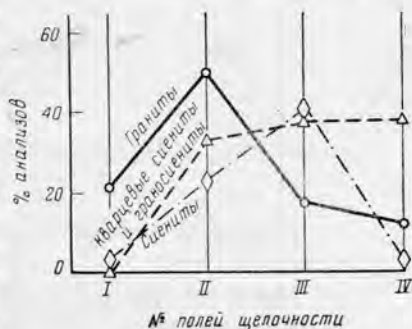


Рис. 2. Вариационная диаграмма распределения гранитоидов различной кремнекислотности по полям щелочности в среднепалеозойском комплексе Восточной Тувы

в петрогенетических процессах при постоянстве действующих в них факторов. Например, фракционная кристаллизация магмы определенного исходного состава в условиях постоянной щелочности даст серию пород, составы которых образуют комплементарный ряд. Наложение добавочных процессов, например контаминации, или изменение условий, например, режима щелочности, вызовет отклонение составов от прямых комплементарного ряда.

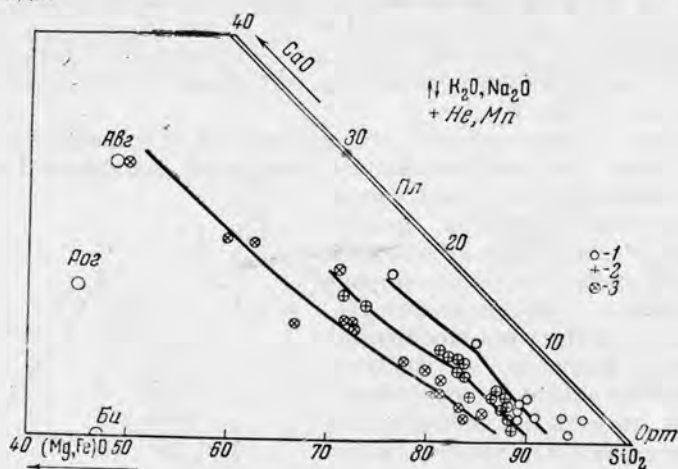


Рис. 3. Котектические линии в нефелиновых спенидах различной щелочности среднепалеозойского комплекса Восточной Тувы:

1 — составы мариуполитов и миаскитов  $V_H$  и  $I_H$  полей; 2 — составы фойнитов и эссекситов  $II_H$  и  $III_H$  полей; 3 — составы шонкинитов  $IV_H$  поля; Poz — амфибол; Avg — авгит; Pl — плагиоклаз; Бу — биотит; Ort — ортоклаз; He — нефелин; Mt — магнетит

На рис. 5 и 6 приведены разгруженные варианты диаграмм состава базальтоидных серий Минусинской котловины и Мегринского плутона. Первая составлена на основании 100 анализов, вторая — 140. Для удобства чтения на диаграммах оставлены только типичные представители исходных и конечных членов серий.

В девонском магматизме Минусинской котловины четко выделяются три серии. Серия нормальных базальтов (сплошные линии), серия щелочных габброидов — эссекситов — тералитов — тералит-сиенитов (пунктирные линии) и серия нефелиновых и щелочных сиенитов (штрих-пунктирные линии). Анализ парагенезисов нормальных базальтов указывает на их принадлежность к I полю щелочности; щелочные габброиды относятся к III и  $III_H$  полям щелочности. В породах серии нефелиновых и щелочных сиенитов, заканчивающейся щелочными гранитами, преимущественно также развиты парагенезисы  $III$  и  $III_H$  полей. Однако резко пониженные содержания во всех породах этой серии щелочных земель и железа позволяют предполагать их генетическую связь не с базальтовой, а с гранитной магмой, что подтверждается также геологическими данными [6].

Главная серия пород многофазового Мегринского плутона, начиная от габбро-пироксенитов и кончая субщелочными гранитами (сплошные линии на диаграмме рис. 6), судя по развитым в них парагенезисам минералов, относятся ко II полю щелочности.

Приведенный материал позволяет проследить закономерности петрохимической эволюции дифференцированных серий различной щелочности, связанных с базальтоидной магмой. В серии низкой щелочности I поля (см. рис. 5; сплошные линии) по мере повышения кремнекислотности

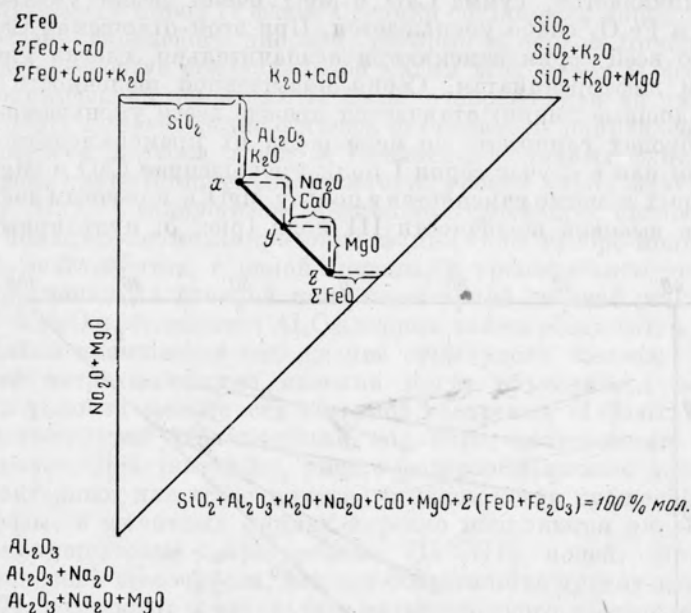


Рис. 4. Способ построения семикомпонентной диаграммы В. Н. Лодочникова

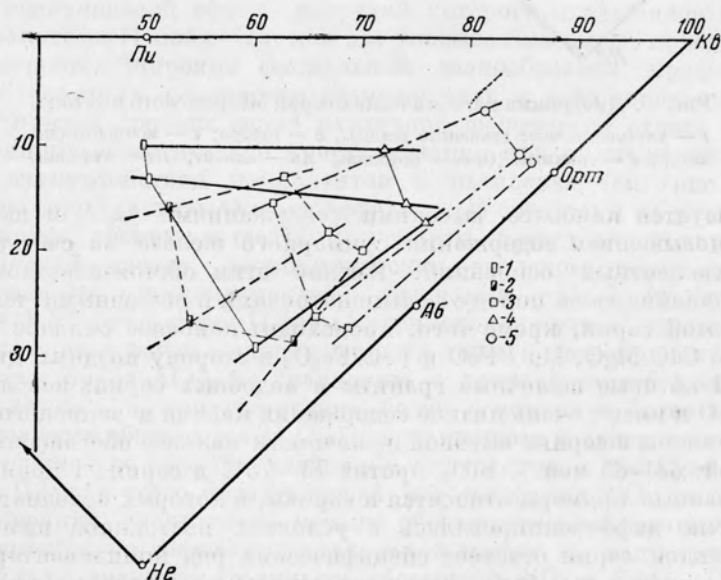


Рис. 5. Диаграмма девонских магматических серий Минусинских котловин (составил Л. В. Филиппов):

1 — нормальные базальты и габбро; 2 — щелочные габбро; 3 — нефелиновые сиениты; 4 — гранодиориты; 5 — граниты. Пир — пироксен; Не — кварц; Орт — ортоклаз; Аб — альбит; Неф — нефелин

содержание  $Al_2O_3$  остается практически постоянным, сумма  $K_2O$  и  $Na_2O$  слегка увеличивается, сумма  $CaO$  и  $MgO$  очень резко уменьшается и сумма  $FeO$  и  $Fe_2O_3$  слабо уменьшается. При этом отношения  $CaO/MgO$  и  $MgO/FeO$  во всей серии изменяются незначительно, слегка уменьшаясь к конечным дифференциатам. Серия повышенной щелочности II поля (рис. 6; сплошные линии) отличается прежде всего уменьшением содержания в породах глинозема по мере роста их кремнекислотности и не столь резко как в случае серии I поля уменьшением  $CaO$  и  $MgO$ , отношение которых заметно изменяется в пользу  $MgO$  к конечным дифференциатам. Серия высокой щелочности III поля (рис. 5; пунктирные линии)

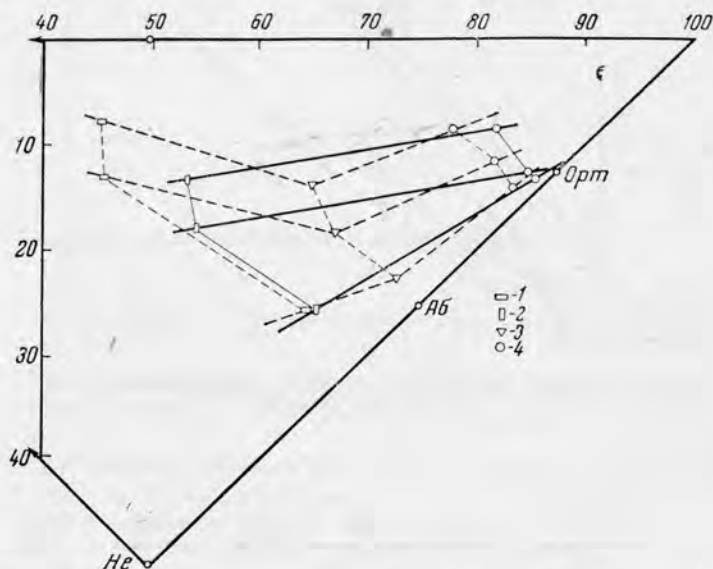


Рис. 6. Диаграмма магматических серий Мегринского плутона; 1 — ультраосновные щелочные породы; 2 — габбро; 3 — монцонит-сиениты; 4 — граниты. Ort — ортоплаз; Аб — альбит; He — нефелин

характеризуется наиболее высокими содержаниями  $Al_2O_3$  и щелочей и быстрым повышением содержания суммарного железа за счет уменьшения двухвалентных оснований. Именно этим обстоятельством объясняется появление здесь пород с фельдшпатоидами и щелочными темноцветными. В этой серии, кроме того, происходит наиболее сильное падение отношений  $CaO/MgO$ ,  $MgO/FeO$  и  $FeO/Fe_2O_3$  в сторону поздних дифференциатов. Некоторые щелочные граниты в подобных сериях вообще не содержат  $CaO$  и имеют очень низкие содержания магния и закисного железа. Конечные члены в сериях высокой щелочности сильнее обогащаются кремнекислотой: 83—85 мол. %  $SiO_2$  против 73—75% в сериях I поля.

Разобранные примеры относятся к сериям, в которых исходная базальтовая магла дифференцировалась в условиях постоянной щелочности, причем каждой серии отвечает специфический ряд компонентарных составов. Сиениты и тем более фельдшпатоидные породы могут появляться в подобных случаях, как мы видим, только в условиях высокой щелочности III—III<sub>H</sub> поля.

Однако геологические факты указывают на появление этих пород также в генетической связи с магмами повышенной кремнекислотности и невысокой щелочности. Примерами могут служить щелочные породы II фазы Мегринского плутона [8] и среднепалеозойского комплекса Восточной Тувы [9]. Первые представлены монцонитами, сиенитами и нефелиновы-

ми сиенитами, включая их ультращелочные разновидности, которые развиты как фации диоритов, кварцевых диоритов и кварцевых сиенитов, образующих основную массу пород II фазы. Средний состав всех пород II фазы близок к составу кварцевого диорита, которые в первом приближении можно принять за состав родоначальной магмы всех пород II фазы. Характер петрохимической эволюции II фазы, отображенной на диаграмме рис. 6 пунктирной линией, резко отличен от основного направления развития Мегринского плутона в целом. Появление щелочных фаций выражается в изломе линий комплементарности, на уровне пород максимально обогащенных  $Al_2O_3$  — монцитов и нефелиносодержащих сиенитов. Одновременно появляются меланкратовые фации типа габбро-монцитов, эссекситов и мельтейгитов, с одной стороны, и граносиениты — с другой. Первые по сравнению с главной комплементарной линией резко обогащаются CaO и MgO и обедняются  $Al_2O_3$ , вторые также обедняются  $Al_2O_3$  и имеют несколько повышенное содержание суммарного железа.

Описанные петрохимические явления могут объясняться местными повышениями условий щелочности в период внедрения II фазы, что полностью подтверждается наблюдениями над парагенетическими отношениями минералов. Действительно, вместо роговообманковых ассоциаций II поля, характерных для всего плутона в целом и для субщелочных пород его II фазы, в щелочных фациях нередко появляются пироксеново-амфиболово-калишпатовые парагенезисы III—III<sub>n</sub> полей. Локальные участки повышенной щелочности, как и в большинстве других изученных случаев [2, 7], возникают в результате магматического взаимодействия с основными и карбонатными вмещающими породами, широко развитыми в районе внедрения II фазы.

Еще больший интерес представляет развитие щелочных, в том числе фельдшпатоидных, пород из родоначальной гранитной магмы. Типичные примеры таких серий имеются в Среднепалеозойском комплексе Восточной Тувы, подавляющий объем интрузий которого представлен щелочными гранитами II поля. Но, как это указывалось выше, породы комплекса отличаются широким фаціальным разнообразием, представляя практически все поля щелочности гранитоидных и нефелиново-сиенитовых пород, причем составы серий различной щелочности строго подчиняются принципу эвтектической кристаллизации при наличии кислотно-основного взаимодействия компонентов в расплавах (см. рис. 1, 3). Характерную серию, охватывающую нефелиновые сиениты и их ультращелочные разновидности, сиениты и щелочные граниты, представляет двухфазовый Дугдинский массив, петрохимическая эволюция пород которого изображена на семикомпонентной диаграмме рис. 7 (пунктирные линии). Как и в случае пород II фазы Мегринского плутона, здесь наблюдается характерный изгиб комплементарных линий в сторону обогащения подщелоченных пород  $Al_2O_3$  по сравнению с главной серией комплекса (сплошные линии), а сопутствующие более основные и более кремнекислотные разновидности обедняются  $Al_2O_3$ . Однако имеются и существенные отличия от Мегринского плутона, связанные, безусловно, с составом исходной магмы. Прежде всего образующиеся недосыщенные  $SiO_2$  фации (нефелиновые сиениты) значительно меньше обогащаются основными, чем в случае диоритового состава родоначальной магмы, и, напротив, остаточные расплавы значительно сильнее обогащены  $SiO_2$  и  $Fe_2O_3$ . Последнее проявляется особенно ярко в поздних рибекитово-эгириново-кварцевых жилах, почти лишенных полевых шпатов. Производные остаточной щелочно-гранитоидной магмы — граносиениты и щелочные граниты II фазы — образуют среди сиенитов и нефелиновых сиенитов I фазы крупные тела, занимающие свыше 1/3 площади массива. Далее, образование щелочных пород, особенно недосыщенных кремнекислотой, из гранитоидной магмы может происходить, видимо, только в условиях более

высокой щелочности, чем это необходимо, например, в случае диоритовой родоначальной магмы. И действительно, в Дугдинском массиве среди сиенитов и нефелинсодержащих сиенитов мы встречаем только парагенезисы III и III<sub>H</sub> полей, а в щелочных гранитах и нефелиновых сиенитах преимущественно парагенезисы IV—IV<sub>H</sub> полей. Фактором повышения щелочности в Дугдинском и других массивах среднепалеозойского комплекса также является взаимодействие гранитоидной магмы с карбонатными и основными вмещающими породами, причем наиболее высокий щелочной эффект наблюдается именно при инфильтрационно-метасоматическом замещении габброидов, что было отмечено в Дугдинском массиве [9].

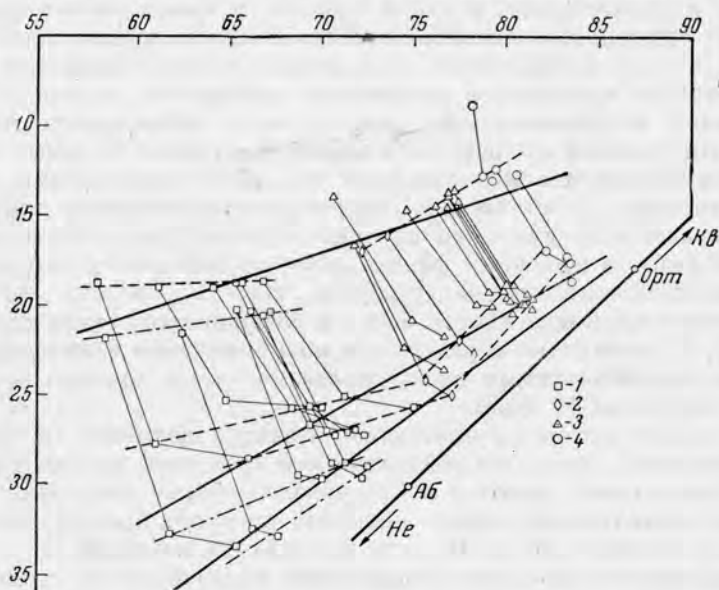


Рис. 7. Диаграмма магматических серий Дугдинского массива Восточной Тувы.

1 — нефелиновые сиениты и уртиты; 2 — сиениты; 3 — граносиениты; 4 — граниты. Орт — ортоклаз; Кв — кварц; АБ — альбит; Не — нефелин

Таким образом, анализ петрохимической эволюции и парагенетических ассоциаций минералов щелочных серий с участием фельдшпатоидных пород, генетически связанных с магмами повышенной кремнекислотности и пониженной щелочности, указывает на возможность их образования при локальном повышении щелочности условий. Характер петрохимической эволюции подобных серий лишней раз подтверждает принцип кислотно-основного взаимодействия компонентов в магматических процессах. В отличие от рассмотренных ранее щелочно-базальтовых серий, при щелочной дифференциации магм повышенной кремнекислотности обязательно возникают две ветви пород: обедненных или недосыщенных  $\text{SiO}_2$  и обогащенных основаниями, с одной стороны, и обогащенных  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — с другой. В связи с этим они могут быть названы дифференцированными или расщепленными типом серий щелочных пород. Петрографический и химический состав серий, а также «объем» пород каждой ветви зависит от режима щелочности и уровня кремнекислотности родоначальной магмы.

Однако для ряда массивов среднепалеозойского комплекса Восточной Тувы, сложенных преимущественно «низкощелочными» мариуполитами и миаскитами I<sub>H</sub> и II<sub>H</sub> поля и залегающих среди мраморов, щелочная диф-

ференциация не может играть роль решающего фактора. Эти массивы очень однообразны по своему составу и лишены поздних кремнекислотных дифференциатов. Для них весьма характерна поздняя кристаллизация нефелина. Анализ геологического положения и экзоконтактовых изменений этих интрузий позволяет предположить в качестве ведущего механизма их образования десиликацию, то есть отдачу  $\text{SiO}_2$  во вмещающие мраморы. Составы пород интрузий десилицированного типа ложатся близко к главным комплементарным линиям среднепалеозойского комплекса (рис. 7; сплошными линиями).

Сказанное не исключает, конечно, проявления процесса десиликации в интрузиях других типов. Так, в Дугдинской интрузии, которая является ярким примером дифференцированного типа, существуют типичные представители десилицированных пород. К ним относится уртитовая ветвь, обозначенная на диаграмме рис. 7 штрих-пунктирными линиями. Отклонение их от главных комплементарных линий в сторону обогащения  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и щелочами связано с повышенной щелочностью Дугдинской интрузии по сравнению с комплексом в целом.

Рассмотрим теперь некоторые вопросы геохимии редких элементов, главным образом с точки зрения возможности их применения к решению проблемы петрогенезиса щелочных пород.

Использование редких и рассеянных элементов в качестве индикаторов при изучении петрогенетических процессов основано на предположении о их геохимических связях с породообразующими элементами и подчинении их поведения общим законам физической химии и кристаллохимии. В настоящее время накоплен огромный эмпирический материал по распределению редких и рассеянных элементов, а также соотношениям их между собой и с петрогенными элементами, который подтверждает справедливость указанного предположения.

Особенно широкое распространение получил метод использования соотношений в парах и группах элементов. В пары и группы объединяют элементы, весьма близкие по своим свойствам, но в то же время способные проявлять некоторые различия в поведении под воздействием какого-либо определенного фактора. Вследствие этого, соотношения элементов в парах и группах будут реагировать на изменение в процессе именно этого фактора. При изучении роли различных факторов (например, температуры, давления, концентраций) должны выбираться соответствующие пары, соотношения в которых будут изменяться в зависимости от каждого из них. Большинство существующих геохимических исследований посвящено поведению пар элементов в процессах с изменяющейся температурой (например, при кристаллизации или гидротермальной дифференциации) и в меньшей степени с изменяющимся давлением. Использование геохимических индикаторов при изучении щелочности, как фактора состояния природных систем, приводится в единичных работах [1, 11].

Для регистрации изменений щелочности элементы в парах и группах должны различаться по своей основности и существовать в изучаемом интервале щелочности в однотипных валентных и координационных состояниях, что обеспечивает постоянство в изменении их отношений. Наиболее благоприятными для этой цели представляются элементы первой и второй групп периодической системы,  $\text{TR}-\text{Y}$ ,  $\text{TR}-\text{Th}$ ,  $\text{Zr}-\text{Hf}$ . Принципиально можно использовать и более сложные случаи амфотерных и многовалентных элементов, однако геохимическая интерпретация изменения их соотношений в настоящее время практически не может быть однозначной.

Нами были изучены содержания и соотношения редкоземельных элементов и тория в гранитоидах и нефелиновых сиенитах различной щелочности среднепалеозойского комплекса Восточной Тувы. Рассмотрение

таблиц, приведенных ниже, и графика (рис. 8) показывает прежде всего четкую и однозначную зависимость относительных и абсолютных содержаний этих элементов от условий щелочности, в которых происходило формирование пород. В соответствии с принципом кислотно-основного взаимодействия компонентов в расплавах относительное накопление более основных членов пар и групп должно наблюдаться в более щелочных фациях интрузивной фазы. При этом, чем выше его основность элемента, тем

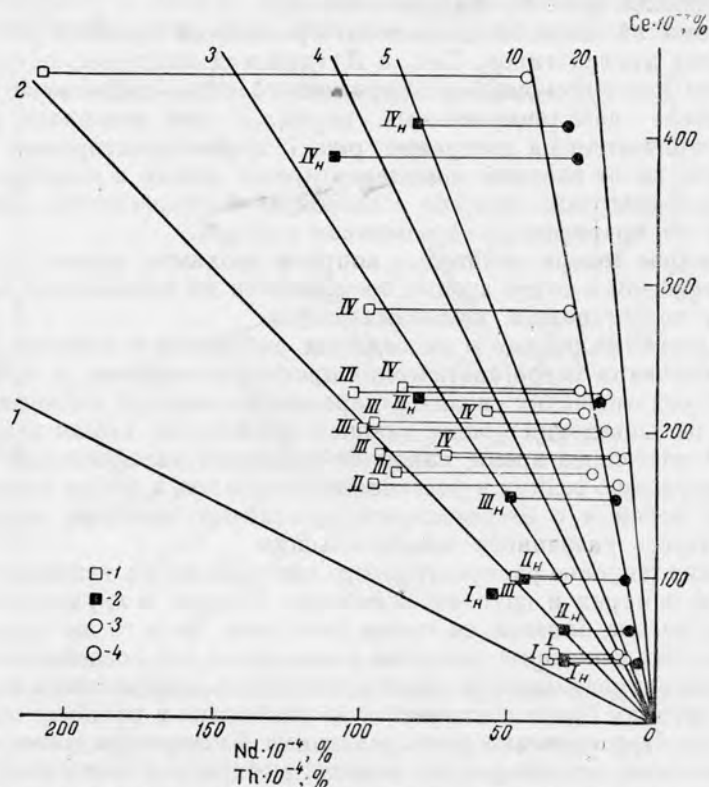


Рис. 8. График зависимости содержания Ce, Nd и Th в гранитоидах и нефелиновых сиенитах различной щелочности Среднепалеозойского комплекса Восточной Тувы:

1 — Nd в гранитоидах; 2 — Nd в нефелиновых сиенитах; 3 — Th — в гранитоидах; 4 — в нефелиновых сиенитах. Радиальные лучи — линии отношений Ce/Nd, Ce/Th; римские цифры — поля щелочности

резче будет сказываться эффект его относительного накопления в более щелочных условиях, и чем сильнее различия в основности между членами пар и групп, тем выше будет дисперсия их отношений в условиях различной щелочности.

Так сравнение содержаний La, Ce, Nd, Th и  $\Sigma TR$  в образцах гранитов I и IV полей дает следующие цифры:

Поле	La	Ce	Nd	Th	$\Sigma TR$
I	0,0022	0,0045	0,0034	0,0010	0,0270
IV	0,0179	0,0288	0,0099	0,0030	0,0700
Отношение IV/I	8,2	6,4	2,9	3,0	2,6

Те же цифры для нефелиновых сиенитов  $I_H$ — $IV_H$  полей имеют следующие значения:

Поле	La	Ce	Nd	Th	$\Sigma TR$
$I_H$	0,0026	0,0043	0,0032	0,0008	0,0190
$IV_H$	0,0276	0,0409	0,0083	0,0032	0,0840
Отношение					
$IV_H/I_H$ . . .	11	9,5	2,6	4,0	4,4

Рассмотрение приведенных цифр прекрасно иллюстрирует зависимость содержаний элементов различающейся основности, а именно La, Ce и Nd от условий щелочности, что позволяет использовать их отношения между собой в качестве геохимических индикаторов щелочности. В то же время «валовая основность» редких земель ( $\Sigma TR$ ) и основность тория оказываются в изученных сериях пород весьма близкими и, следовательно, их отношения между собой не могут использоваться для индикаторных целей.

Далее, поскольку кларки элементов, образующих большинство пар и групп весьма различны, то возрастание валового содержания группы элементов будет наблюдаться в условиях, благоприятных для накопления ведущего элемента, имеющего наибольший кларк. Поскольку La, Ce и Nd обычно составляют свыше 70% всей  $\Sigma TR$  и в общем случае содержание каждого из них растет с повышением щелочности, то  $\Sigma TR$  в первом приближении также характеризует щелочность фации. Действительно, типичные представители I поля имеют содержание  $\Sigma TR$  — 0,020—0,030%: II поля — 0,030—0,040%; III — 0,040—0,050; IV — 0,050—0,070%. Аналогичные пределы содержаний обнаружены и в фациях повышающейся щелочности нефелиновых сиенитов. Однако отмечаются и достаточно резкие отклонения, связанные с наложением других факторов. Особенно часто незакономерные возрастания абсолютных содержаний наблюдаются в породах поздних фаз. Так, в гранитах III поля II фазы сиенитовых интрузий обнаружены содержания TR — 0,110—0,120%.

В то же время, как показывает рис. 8, а также более многочисленные измерения относительных содержаний, соотношения между редкоземельными элементами в фации определенной щелочности остаются весьма постоянными вне зависимости от колебаний их абсолютного содержания. Наиболее удобно использовать в качестве индикатора отношение Ce/Nd. В фациях различной щелочности это отношение является достаточно контрастным (в отличие, например, от отношения La/Ce, см. цифры, приведенные выше) и, кроме того, эти элементы надежно определяются рентгеноспектральным методом.

Ниже даются значения отношений Ce/Nd в фациях различной щелочности среднепалеозойского комплекса Восточной Тувы.

Фации гранитоидов	Ce/Nd	Фации нефелиновых сиенитов	Ce/Nd
I	1,25—1,35	$I_H$ — $V_H$	1,35—1,6
II	1,5 —1,7	$II_H$	2,2 —2,7
III	1,9 —2,3	$III_H$	3,1
IV	2,5 —3,7	$IV_H$	3,4—4,9

Ce/Th отношение, как это показывает рис. 8, обнаруживает такую же закономерность, как и Ce/Nd, то есть растет с повышением щелочности фаций, что лишний раз подтверждает применимость принципа кислотно-основного взаимодействия к элементам-примесям. Однако для петрологических целей это отношение мало пригодно, поскольку церий и торий определяются разными методами, что значительно увеличивает аналитическую ошибку.

Здесь необходимо остановиться на вопросе поведения урана. В последние годы в геохимии очень часто используют отношение Th/U, придавая ему широкое индикаторное значение, что для многих процессов вполне оправдано. Однако в случае изучения щелочности, как фактора состояния, это отношение совершенно неприменимо. Действительно, в то время как содержание тория в среднепалеозойском комплексе в четкой зависимости от щелочности изменяется в достаточно узких пределах от  $1,0 \cdot 10^{-3}$  до  $4,6 \cdot 10^{-3}\%$ , содержание урана без видимой закономерности колеблется в очень широких пределах, особенно в нефелиновых сиенитах. Это, безусловно, связано со способностью урана находиться при различной щелочности в разных валентных и координационных состояниях, и поведение этих разных форм не может коррелироваться с поведением элементов постоянной валентности, таких, как торий и редкоземельные элементы. Тем не менее какая-то очень сложная связь содержания урана со щелочностью, безусловно, существует, и в этом отношении большой интерес представляет его корреляция с содержанием ниобия-элемента, также способного находиться в различных валентных и координационных состояниях. Эта корреляция, выражающаяся в порядке цифр содержаний, настолько очевидна, что не может быть обусловлена случайными причинами, тем более что она обнаруживается в комагматических массивах нефелиновых сиенитов, а именно

Порода	Поле щелочности	Nb (в %)	U (в %)
Биотитовый миаскит	I <sub>H</sub>	$5,9 \cdot 10^{-4}$	$0,8 \cdot 10^{-4}$
Эгириновый фойяит	III <sub>H</sub>	$7,6 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$
Хибинит с астрофиллитом . . . . .	IV <sub>H</sub>	$4,4 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$

Возвращаясь в заключение к установленной зависимости содержаний редких элементов от условий щелочности, при которых формируются магматические серии, необходимо отметить, что полученные закономерности их распределения подтверждают выдвинутые предположения о петрогенезисе щелочных пород, связанных с гранитоидами. В «низкощелочных» мариуполитах и миаскитах десилицированного типа, при образовании которых фактор повышения щелочности практически не сказывался, Ce/Nd отношения идентичны отношениям в гранитах I и II полей. Напротив, для дифференцированного типа, образующегося из исходной гранитоидной магмы в условиях повышенной щелочности, начинается четко проявляться дисперсия отношений в двух ветвях расщепленной серии. Более основная сиенитовая и нефелиново-сиенитовая ветвь относительно обогащается церием, а в остаточных расплавах повышенной кремнекислотности накапливаются неодим и другие более тяжелые лантаниды. Та же закономерность подтверждается и относительным распределением тория.

Таким образом, проведенный анализ распределения петрогенных и редких элементов в некоторых сериях щелочных горных пород показывает, что ведущим фактором при их формировании является режим щелочности. Петрографический и петрохимический состав серий зависит от кремнекислотности родоначальной магмы и уровня щелочности, при которой происходила ее кристаллизация. В зависимости от этого различаются щелочно-базальтоидный, расщепленный и десилицированный типы серий щелочных пород. Поведение петрогенных и редких элементов в процессах дифференциации магм регулируется общими физико-химическими законами, среди которых одним из ведущих является принцип кислотно-основного взаимодействия компонентов в расплавах.

*Институт геохимии и аналитической химии  
им. В. В. Вернадского АН СССР*

## Л и т е р а т у р а

1. В а й н ш т е й н Э. Е., П а в л е н к о А. С., Т у р а н с к а я Н. В., Ю л о в а Т. Г. Зависимость распределения редкоземельных элементов в породах от петрохимических факторов и его значение для решения петрогенетических вопросов.— *Геохимия*, 1961, № 12.
2. Ж а р и к о в В. А. Геология и метасоматические явления скарново-полиметаллических месторождений Западного Карамазара.— *Труды ИГЕМ, АН СССР*, 1959, вып. 14.
3. К о р ж и н с к и й Д. С. Принцип подвижности щелочей при магматических явлениях. В сб., посвященном академику Д. С. Белянкину. Изд-во АН СССР, 1946.
4. К о р ж и н с к и й Д. С. Зависимость активности компонентов от кислотности раствора и последовательность реакций при послемагматических процессах.— *Геохимия*, 1956, № 7.
5. К о р ж и н с к и й Д. С. Кислотно-основное взаимодействие компонентов силикатных расплавов и направление котектических линий.— *Докл. АН СССР*, 1959, 128, № 2.
6. Л у ч и ц к и й И. В. Вулканизм и тектоника девонских впадин Минусинского межгорного прогиба. Изд-во АН СССР, 1960.
7. М а р а к у ш е в А. А. Петрология Таежного железорудного месторождения в архее Алданского щита. Магадан, 1958.
8. М к р т ч а н С. С. Зангезурская рудоносная область Армянской ССР. Изд-во АН Арм.ССР, 1958.
9. П а в л е н к о А. С. Петрология и некоторые геохимические особенности среднепалеозойского комплекса гранитоидов и щелочных пород Восточной Тувы.— *Симпозиум, посвященный 100-летию со дня рождения акад. Д. Ю. Левинсон-Лессинга*.
10. С о б о л е в В. С. Введение в минералогию силикатов. Львов, 1949.
11. Ш е в а л е е в с к и й И. Д., П а в л е н к о А. С., В а й н ш т е й н Э. Е. Зависимость поведения циркония и гафния от петрохимических особенностей магматических и щелочных метасоматических пород.— *Геохимия*, 1960, № 3.

*И. Д. Рябчиков*

### ПОВЕДЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ В ПРОЦЕССЕ РАЗДЕЛЕНИЯ ФАЗ

Общие кристаллохимические и кристаллоэнергетические принципы, на которых основано поведение редких и рассеянных элементов в ходе природных процессов, были выдвинуты в трудах В. М. Гольдшмидта [15] и А. Е. Ферсмана [8]. В дальнейшем они были развиты и дополнены В. В. Щербиной [9], В. И. Лебедевым [1], Л. В. Таусоном [7] и др. В этих работах, однако, не рассматриваются детали механизма поведения малых элементов. Попытки более количественного подхода к данной проблеме сделаны в работах [20, 17, 21], где для описания поведения элементов-примесей в ходе фракционной кристаллизации и дистилляции предложено использовать уравнения, выведенные ранее специалистами по металлургии полупроводников и технологии люминофоров при направленной кристаллизации и вытягивании монокристаллов [4, 19]. Применение этих уравнений для описания поведения малых элементов в природных условиях является, однако, весьма ограниченным, поскольку они не учитывают возможности изменения интенсивных термодинамических параметров системы в ходе процесса. Разделение фаз при процессах фазового перехода (кристаллизации, дистилляции, ликвации, селективном плавлении), являющееся одной из важнейших причин, вызывающих разделение элементов в природе, в многокомпонентных системах, к которым относится большинство природных систем, может происходить в значительном интервале температур, давлений и составов фаз. Изучение общих закономерностей поведения элементов-примесей в этих условиях и явилось задачей настоящей работы.

Особенности термодинамики разбавленных растворов [23] являются причиной того, что коэффициенты активности микрокомпонентов не зависят от их собственной концентрации. Вследствие этого изменение концентрации микрокомпонентов в одной из фаз равновесной гетерогенной системы должно вызывать пропорциональное изменение его концентраций во всех других фазах. Это позволяет описывать равновесное распределение микрокомпонентов между различными фазами с помощью коэффициентов распределения, представляющих собой отношение концентраций рассматриваемого компонента в двух различных фазах, находящихся в равновесии одна с другой.

Если в ходе фазового перехода часть вещества удаляется из сферы установления равновесия, то в общем случае поведение микрокомпонента описывается следующим уравнением:

$$\frac{d \ln c_L}{dM_A} = \frac{1 - \sum_{i=1}^{i=n} \frac{dM_{A_i}}{dM_A} K_i - \sum_{i=1}^{i=n} \frac{dK_i}{dM_A} M_{E_i} - \frac{dM}{dM_A} + \frac{1}{c_L} \cdot \frac{dm}{dM_A}}{\sum_{i=1}^{i=n} K_i M_{E_i} + M_L}, \quad (1)$$

где  $M$  — общая масса системы;  $M_A$  — общая масса всех фаз, выделившихся из первоначально гомогенного расплава;  $M_{A_i}$  — масса  $i$ -той фазы, выделяющейся из расплава;  $M_{E_i}$  — масса части  $i$ -той фазы, с которой устанавливается равновесие в отношении микрокомпонента;  $M_L$  — масса расплава;  $m$  — масса микрокомпонента в системе;  $c_L$  — концентрация микрокомпонента в расплаве;  $K_i$  — коэффициент распределения микрокомпонента между  $i$ -той фазой и расплавом —  $K_i = \frac{c_i}{c_L}$ , где  $c_i$  — концентрация микрокомпонента в части  $i$ -той фазы, находящейся в равновесии с расплавом.

Среди фаз, выделяющихся из расплава, могут быть несколько кристаллических, газообразная фаза или вторая жидкость (в случае ликвиции).

Подробный вывод уравнения (1), основанный на законе сохранения массы, приводится нами в работе [6]. В этом уравнении, а также в уравнениях (2)—(4) концентрации выражаются в весовых долях ( $c$ ).

Могут быть выведены совершенно аналогичные уравнения с концентрациями, выражаемыми в молярных долях ( $N$ ). В этом случае массы фаз ( $M$ ) должны быть заменены на количества молей веществ в них ( $n$ ), а коэффициенты распределения имеют иные численные значения.

Если кристаллизация идет по фракционному пути (в этом случае  $M_{E_i} = 0$ ), в закрытой системе ( $dM = 0$ ;  $dm = 0$ ), и из расплава выделяются только кристаллические фазы, то средняя концентрация микрокомпонента в смеси кристаллических фаз, выпадающих в данный момент из расплава ( $c_S$ ), следующим образом зависит от массы кристаллических фаз, выделившихся из расплава к данному моменту ( $M_S$ ):

$$c_S = K_S c_0 \exp \left( \int_0^{M_S} \frac{1 - K_S}{M - M_S} \cdot dM_S \right), \quad (2)$$

где  $c_0$  — концентрация микрокомпонента в расплаве до начала кристаллизации;  $K_S = \sum_{i=n}^{i=1} \frac{dM_{S_i}}{dM_S} K_i$  — комбинированный коэффициент распределения, равный сумме коэффициентов распределения для отдельных кристаллических фаз, умноженных на величины, показывающие, в каких пропорциях эти фазы выделяются из расплава, причем  $K_S = \frac{c_S}{c_L}$ . Это уравнение выводится из уравнения (1) при  $M_{E_i} = 0$ ,  $dM = 0$  и  $dm = 0$ .

Из уравнения (1) могут быть выведены также уравнения, описывающие поведение микрокомпонента, в том случае, когда одновременно с фракционной кристаллизацией из расплава выделяется вторая флюидная фаза (жидкая или газообразная).

Обозначим комбинированный коэффициент распределения для кристаллических фаз через  $K_S$ , концентрацию микрокомпонента во второй флюидной фазе через  $c_F$ , коэффициент распределения микрокомпонента между второй флюидной фазой и расплавом через  $K_F = \frac{c_F}{c_L}$ , а массу второй флюидной

(газообразной или жидкой) фазы через  $M_F$ . Величины  $r_S = \frac{dM_S}{dM_S + dM_F}$

и  $r_F = \frac{dM_F}{dM_S + dM_F}$  показывают, в каких пропорциях кристаллические фазы и вторая флюидная фаза выделяются из расплава, причем  $r_F + r_S = 1$ .

Допустим, что  $K_S$ ,  $K_F$ ,  $r_S$  и  $r_F$  являются постоянными. Если между всей массой выделяющейся второй флюидной фазы и исходным расплавом достигается равновесие в отношении микрокомпонента, то из уравнения

(1) может быть выведено следующее соотношение:

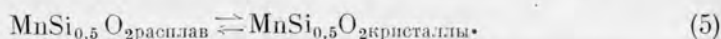
$$c_F = K_F c_0 \left( r_F + r_S \frac{M_L}{M} \right)^{\frac{r_F K_F + r_S K_S - 1}{r_S}} \quad (3)$$

Если же выделяющаяся вторая флюидная (газообразная или жидкая) фаза немедленно удаляется из сферы установления равновесия с расплавом, что отвечает случаю фракционной дистилляции или ливкации, то  $c_F$  определяется из следующего уравнения:

$$c_F = K_F c_0 \left( \frac{M_L}{M} \right)^{r_F K_F + r_S K_S - 1} \quad (4)$$

Из приведенных выше уравнений видно, что для описания поведения микрокомпонентов в процессе фазового перехода необходимо иметь значения коэффициентов распределения, а если интенсивные физико-химические параметры системы меняются в ходе процесса, то необходимо знать зависимость коэффициентов распределения от температуры, давления и составов фаз. Эти данные могут быть получены экспериментально, вычислены термодинамически или определены на основании изучения распределения элементов-примесей в природных объектах. Последний случай разбирается в работах [31, 16, 28, 5].

Для термодинамического вычисления коэффициентов распределения необходимо получить значение свободной энергии обменной реакции между фазами, состоящими из чистых компонентов, а также значения коэффициентов активности компонентов в фазах смешанного состава, выражающие относительную растворимость компонентов в них. Например, коэффициент распределения  $Mn_2SiO_4$  между кристаллами оливина и расплавом может быть найден посредством рассмотрения следующей простой реакции<sup>1</sup>:



Константа равновесия реакции (5) может быть вычислена, если нам известны теплота<sup>2</sup> ( $\Delta H_{MnSi_{0,5}O_2}^{пл}$ ) и энтропия плавления ( $\Delta S_{MnSi_{0,5}O_2}^{пл}$ ) тейфрита, по следующей формуле:

$$RT \ln K_a = RT \ln \frac{a_{MnSi_{0,5}O_2}^S}{a_{MnSi_{0,5}O_2}^L} = \Delta H_{MnSi_{0,5}O_2}^{пл} - T \Delta S_{MnSi_{0,5}O_2}^{пл} \quad (6)$$

где  $a_{MnSi_{0,5}O_2}^S$  и  $a_{MnSi_{0,5}O_2}^L$  — активности  $MnSi_{0,5}O_2$  в кристаллах и в расплаве.

Вводя в уравнение (6) коэффициенты активности, можно получить следующее выражение для коэффициента распределения:

$$\ln K_{MnSi_{0,5}O_2} = \ln \frac{N_{MnSi_{0,5}O_2}^S}{N_{MnSi_{0,5}O_2}^L} = \frac{\Delta H_{MnSi_{0,5}O_2}^{пл} - T \Delta S_{MnSi_{0,5}O_2}^{пл}}{RT} - \ln f_{MnSi_{0,5}O_2}^S + \ln f_{MnSi_{0,5}O_2}^L \quad (7)$$

<sup>1</sup> Как показано в работе [24], при рассмотрении обменных реакций между фазами, являющимися ионными растворами, целесообразно использовать уравнения, включающие один грамм-ион обменивающихся атомов (в нашем случае  $Mn^{2+}$ ).

где  $f_{\text{MnSi}_{0,5}\text{O}_2}^{\text{S}}$  и  $f_{\text{MnSi}_{0,5}\text{O}_2}^{\text{L}}$  — коэффициенты активности тефронтового компонента в твердой и жидкой фазах <sup>1</sup>.

Величины  $\Delta H_{\text{MnSi}_{0,5}\text{O}_2}^{\text{пл}}$  и  $\Delta S_{\text{MnSi}_{0,5}\text{O}_2}^{\text{пл}}$ , а также зависимость  $f_{\text{MnSi}_{0,5}\text{O}_2}^{\text{S}}$  и  $f_{\text{MnSi}_{0,5}\text{O}_2}^{\text{L}}$  от составов фаз можно получить посредством термодинамического анализа данных по диаграмме состояния системы  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 - \text{Mn}_2\text{SiO}_4$ . Допустим, что смешанные кристаллы и расплав этой системы подчиняются законам регулярных растворов [23]. Уравнение (7) в этом случае принимает следующий вид:

$$RT \ln \frac{N_{\text{MnSi}_{0,5}\text{O}_2}^{\text{S}}}{N_{\text{MnSi}_{0,5}\text{O}_2}^{\text{L}}} = \Delta H_{\text{MnSi}_{0,5}\text{O}_2}^{\text{пл}} - T \Delta S_{\text{MnSi}_{0,5}\text{O}_2}^{\text{пл}} - Q_{\text{Mg-Mn}}^{\text{S}} (1 - N_{\text{MnSi}_{0,5}\text{O}_2}^{\text{S}})^2 + Q_{\text{Mg-Mn}}^{\text{L}} (1 - N_{\text{MnSi}_{0,5}\text{O}_2}^{\text{L}})^2, \quad (8)$$

где  $Q_{\text{Mg-Mn}}^{\text{S}}$  и  $Q_{\text{Mg-Mn}}^{\text{L}}$  — постоянные, характеризующие отклонение соответствующих фаз от законов идеальных растворов.

Аналогичное уравнение может быть написано для форстеритового компонента:

$$RT \ln \frac{N_{\text{MgSi}_{0,5}\text{O}_2}^{\text{S}}}{N_{\text{MgSi}_{0,5}\text{O}_2}^{\text{L}}} = \Delta H_{\text{MgSi}_{0,5}\text{O}_2}^{\text{пл}} - T \Delta S_{\text{MgSi}_{0,5}\text{O}_2}^{\text{пл}} - Q_{\text{Mg-Mn}}^{\text{S}} (1 - N_{\text{MgSi}_{0,5}\text{O}_2}^{\text{S}})^2 + Q_{\text{Mg-Mn}}^{\text{L}} (1 - N_{\text{MgSi}_{0,5}\text{O}_2}^{\text{L}})^2. \quad (9)$$

Это уравнение можно преобразовать следующим образом:

$$\frac{RT \ln \frac{N_{\text{MgSi}_{0,5}\text{O}_2}^{\text{S}}}{N_{\text{MgSi}_{0,5}\text{O}_2}^{\text{L}}} - \Delta H_{\text{MgSi}_{0,5}\text{O}_2}^{\text{пл}} + T \Delta S_{\text{MgSi}_{0,5}\text{O}_2}^{\text{пл}}}{(1 - N_{\text{MgSi}_{0,5}\text{O}_2}^{\text{S}})^2} = Q_{\text{Mg-Mn}}^{\text{L}} \left( \frac{1 - N_{\text{MgSi}_{0,5}\text{O}_2}^{\text{L}}}{1 - N_{\text{MgSi}_{0,5}\text{O}_2}^{\text{S}}} \right)^2 - Q_{\text{Mg-Mn}}^{\text{S}}. \quad (10)$$

Выражение, стоящее в левой части уравнения (10), и  $\left( \frac{1 - N_{\text{MgSi}_{0,5}\text{O}_2}^{\text{L}}}{1 - N_{\text{MgSi}_{0,5}\text{O}_2}^{\text{S}}} \right)^2$

для регулярных растворов должны быть связаны линейной зависимостью.

Эти величины могут быть вычислены, путем подстановки значений  $N_{\text{MgSi}_{0,5}\text{O}_2}^{\text{S}}$ ,  $N_{\text{MgSi}_{0,5}\text{O}_2}^{\text{L}}$  и  $T$  согласно диаграмме состояния системы  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 - \text{Mn}_2\text{SiO}_4$  [14]. Значения величин  $\Delta H_{\text{MgSi}_{0,5}\text{O}_2}^{\text{пл}} = 15\,300 \frac{\text{кал}}{\text{моль}}$

и  $\Delta S_{\text{MgSi}_{0,5}\text{O}_2}^{\text{пл}} = 7,07 \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{град}}$  взяты из работы [13]. Нанесение вычис-

ленных значений на график (рис. 1) показывает, что точки очень хорошо укладываются на прямую, откуда следует, что фазы смешанного состава рассматриваемой системы близки к регулярным растворам. По параметрам полученной кривой вычисляем значения  $Q_{\text{Mg-Mn}}^{\text{S}} = -5350 \frac{\text{кал}}{\text{моль}}$  и

$Q_{\text{Mg-Mn}}^{\text{L}} = -3660 \frac{\text{кал}}{\text{моль}}$ . Используя вычисленные значения  $Q_{\text{Mg-Mn}}^{\text{S}}$  и  $Q_{\text{Mg-Mn}}^{\text{L}}$  и подставляя  $N_{\text{MnSi}_{0,5}\text{O}_2}^{\text{S}}$ ,  $N_{\text{MnSi}_{0,5}\text{O}_2}^{\text{L}}$  и  $T$  из диаграммы состояния

<sup>1</sup> В настоящей работе при введении коэффициентов активности за стандартное состояние принимается твердая фаза или расплав, состоящие из одного рассматриваемого компонента.

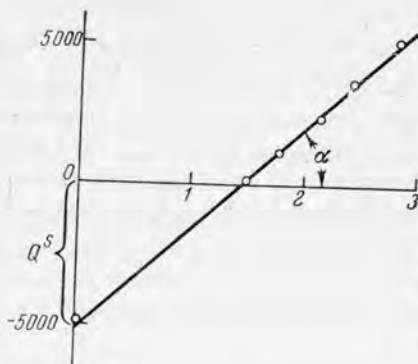


Рис. 1. Вычисление параметров  $\bar{Q}_{Mg-Mn}^S$ ,  $Q_{Mg-Mn}^L$  согласно уравнению (10) с использованием данных по диаграмме плавкости системы  $Mn_2SiO_4 - Mg_2SiO_4$  [9], по оси абсцисс отложена величина

$$\frac{1 - N_{MgSi_{0.5}O_2}^L}{1 - N_{MgSi_{0.5}O_2}^S}, \text{ а по оси ординат}$$

$$\frac{RT \ln \frac{N_{MgSi_{0.5}O_2}^S}{N_{MgSi_{0.5}O_2}^L} - \Delta H_{MgSi_{0.5}O_2}^{пл} + T \Delta S_{MgSi_{0.5}O_2}^{пл}}{(1 - N_{MgSi_{0.5}O_2}^S)} - \text{tg} \alpha = Q_{Mg-Mn}^L$$

раствора описывается следующим уравнением [23]:

$$Z_{Mg-Fe-Mn}^E = Q_{Mg-Fe} N_{MgSi_{0.5}O_2} N_{FeSi_{0.5}O_2} + Q_{Mg-Mn} N_{MgSi_{0.5}O_2} N_{MnSi_{0.5}O_2} + Q_{Fe-Mn} N_{FeSi_{0.5}O_2} N_{MnSi_{0.5}O_2} \quad (12)$$

откуда находим выражение для коэффициента активности  $MnSi_{0.5}O_2$ :

$$RT \ln f_{MnSi_{0.5}O_2} = Q_{Mg-Mn} (N_{MgSi_{0.5}O_2} + N_{FeSi_{0.5}O_2}) N_{MgSi_{0.5}O_2} + Q_{Fe-Mn} (N_{MgSi_{0.5}O_2} + N_{FeSi_{0.5}O_2}) N_{FeSi_{0.5}O_2} - Q_{Mg-Fe} N_{MgSi_{0.5}O_2} N_{FeSi_{0.5}O_2} \quad (13)$$

Значения параметра  $Q_{Mg-Mn}$  для кристаллов и расплава ( $Q_{Mg-Mn}^S$  и  $Q_{Mg-Mn}^L$ ) вычислены в настоящей работе.

Согласно Боуэну, Шэйреру [11], Сахама и Торгесону [27], смешанные кристаллы и расплавы системы  $Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4$  подчиняются законам идеальных растворов, откуда следует, что  $Q_{Mg-Fe} = 0$  для твердой и жидкой фаз.

По данным Абрахэма, Дэвиса и Ричардсона [10], расплавы системы  $Mn_2SiO_4 - Fe_2SiO_4$  являются идеальными растворами, т. е.  $Q_{Fe-Mn}^L = 0$ . Для смешанных кристаллов рассматриваемой системы нет необходимых экспериментальных данных, но допустим, что в этом случае также выполняются законы идеальных растворов, т. е.  $Q_{Fe-Mn}^S = 0$ .

Подставляя значения  $f_{MnSi_{0.5}O_2}^S$  и  $f_{MnSi_{0.5}O_2}^L$  из уравнения (13) в уравнение (7), получаем следующее выражение для коэффициента распределения микроколичеств  $MnSi_{0.5}O_2$  между кристаллами и расплавом оли-

системы  $Mg_2SiO_4 - Mn_2SiO_4$  [14], с помощью уравнения (8) вычисляем значения  $\Delta H_{MnSi_{0.5}O_2}^{пл} = 23\,100 \frac{\text{кал}}{\text{моль}}$  и

$$\Delta S_{MnSi_{0.5}O_2}^{пл} = 14,3 \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{град}}$$

Подставляя вычисленные значения величин  $Q_{Mg-Mn}^S$ ,  $Q_{Mg-Mn}^L$ ,  $\Delta H_{MnSi_{0.5}O_2}^{пл}$  и  $\Delta S_{MnSi_{0.5}O_2}^{пл}$  в уравнение (8), получаем следующее выражение для коэффициента распределения микроколичеств  $Mn_2SiO_4$  между кристаллами форстерита и расплавом состава  $2MgO \cdot SiO_2$ :

$$\lg K_{MnSi_{0.5}O_2} = \frac{5400}{T} - 3,125 \quad (11)$$

Для вычисления коэффициентов распределения микроколичеств  $Mn_2SiO_4$  между кристаллами и расплавом системы  $Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4$  необходимо иметь значения коэффициентов активности  $Mn_2SiO_4$  в смешанных кристаллах и расплавах системы  $Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4 - Mn_2SiO_4$ . Близость ионных радиусов  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  и  $Fe^{2+}$  позволяет предположить, что смешанные фазы рассматриваемой системы являются регулярными растворами. Интегральная молярная избыточная свободная энергия трехкомпонентного регулярного

ВИНОВОГО СОСТАВА:

$$\ln K_{\text{MnSi}_{0,5}\text{O}_2} = \lim_{N_{\text{MnSi}_{0,5}\text{O}_2}^L \rightarrow 0} \ln \frac{N_{\text{MnSi}_{0,5}\text{O}_2}^S}{N_{\text{MnSi}_{0,5}\text{O}_2}^L} =$$

$$= \frac{\Delta H_{\text{MnSi}_{0,5}\text{O}_2}^{\text{пл}} - T\Delta S_{\text{MnSi}_{0,5}\text{O}_2}^{\text{пл}} - Q_{\text{Mg-Mn}}^S N_{\text{MgSi}_{0,5}\text{O}_2}^S + Q_{\text{Mg-Mn}}^L N_{\text{MgSi}_{0,5}\text{O}_2}^L}{RT}. \quad (14)$$

Результаты вычислений  $K_{\text{MnSi}_{0,5}\text{O}_2}$  при переменных температуре и составе кристаллов и расплава представлены на рис. 2.

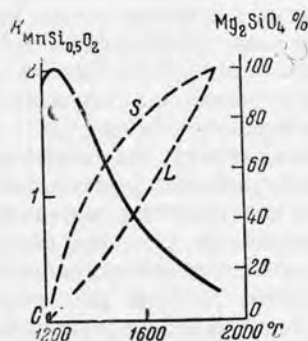


Рис. 2. Зависимость коэффициента распределения микропримеси  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  ( $K_{\text{MnSi}_{0,5}\text{O}_2}$ ) между кристаллами оливина и расплавом системы  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 - \text{Fe}_2\text{SiO}_4$  от температуры (сплошная линия)

Пунктирными линиями обозначены содержания  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  в кристаллах (S) и в расплаве (L) (линии солидуса и ликвидуса)

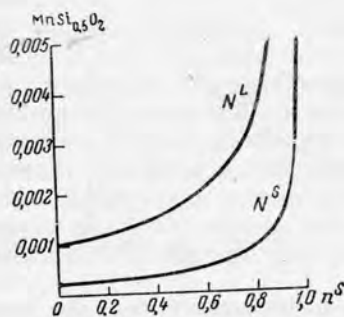


Рис. 3. Изменения содержания микропримеси  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  в кристаллах ( $N^S$ ) и в расплаве ( $N^L$ ) в зависимости от количества кристаллов ( $n^S$ ), вывавших к данному моменту в ходе фракционной кристаллизации расплава, имеющего состав  $2\text{MgO} \times \text{SiO}_2$ . Концентрация  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  в исходном расплаве  $N^0 = 0,001$

На рис. 3 и 4 представлены результаты расчетов изменения концентрации микропримеси  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$  в расплаве и в кристаллах в ходе фракционной кристаллизации оливина из расплава исходного состава  $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$  (рис. 3) и из расплава состава 65,5% мол.  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ; 34,5% мол.  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  (рис. 4). Для расчетов использовалось уравнение (2) и уравнения, выведенные в работе [3].

В первом случае (рис. 3) кристаллизация происходит при постоянной температуре, постоянных соотношениях между главными компонентами в расплаве и в кристаллах и при постоянном коэффициенте распределения ( $K_{\text{MnSi}_{0,5}\text{O}_2} = 0,24$ ), вследствие чего содержания микрокомпонента в расплаве и кристаллах монотонно возрастают к концу кристаллизации.

Во втором случае (рис. 4) температура, составы расплава и кристаллов и коэффициент распределения меняются в ходе кристаллизации, а молярные доли  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$  в расплаве и в кристаллах проходят через максимум. Условием прохождения концентрации микрокомпонента в расплаве через максимум является перемена знака величины  $I - K$  [6]. Следовательно, в процессе фракционной кристаллизации любого расплава, системы  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 - \text{Fe}_2\text{SiO}_4$  с содержанием фойялитового компонента  $0 < N_{\text{FeSi}_{0,5}\text{O}_2} < 0,66$  концентрация микропримеси  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$  в расплаве будет проходить через максимум при температуре  $\sim 1500^\circ$ .

Сравнение рис. 3 и 4 показывает, как изменение условий кристаллизации влияет на поведение микрокомпонента в ходе этого процесса и на распределение его концентраций в твердой фазе. Прохождение концентраций микрокомпонента в различных фазах через максимум или минимум возможно, когда комбинированный коэффициент распределения меняется в широких пределах, т. е. когда кристаллизация происходит в широком интервале температур и составов фаз (как это имело место во втором случае, представленном на рис. 4).

На основании вышеизложенного, можно попытаться решить вопрос в каких случаях в природных условиях концентрации малых элементов могут проходить в процессе кристаллизации через экстремум.

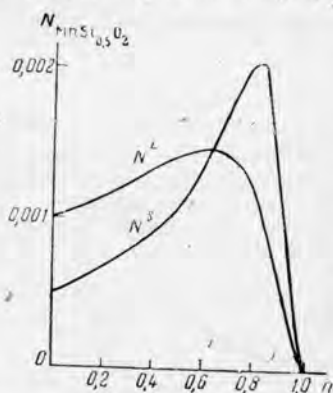


Рис. 4. Зависимость содержания микропримеси  $Mn_2SiO_4$  в кристаллах ( $N^S$ ) и в расплаве ( $N^L$ ) от количества твердой фазы ( $n$ ), выделившегося к данному моменту в ходе фракционной кристаллизации. Состав исходного расплава 65,5%  $Mg_2SiO_4$ ; 34,5%  $Fe_2SiO_4$  (мол. %). Содержание  $Mn_2SiO_4$  в исходном расплаве  $N^0 = 0,001$

кристаллизации основной магмы вследствие изменения температуры, состава расплава, составов минералов, пропорций, в которых минералы выделяются из расплава, прекращения выделения одних минеральных фаз и начала кристаллизации других (вследствие реакционных взаимоотношений между ними).

В ходе кристаллизации гранитной магмы, состав которой близок к эвтектике [29], перечисленные факторы варьируют незначительно, и комбинированные коэффициенты распределения должны оставаться приблизительно постоянными. В связи с этим прохождение концентраций малых элементов через экстремум при переходе от более ранних дифференциатов или интрузивных фаз к более поздним является более вероятным для комагматических серий основных пород, чем для гранитных.

Это положение в основном подтверждается фактическим материалом по распределению малых элементов в изверженных горных породах. В Скаергаардской интрузии основных пород содержания ряда элементов (Mn, Ti, V, Sc, Sr, Cu и др.) проходят через максимум при переходе от более ранних дифференциатов расслоенной серии к более поздним [31]. Интересно отметить, что, согласно расчетам Уэйджера и Митчелла [32], концентрация марганца в расплаве в ходе кристаллизации скаергаардской магмы проходила через максимум, так же как и в рассмотренном нами примере кристаллизации расплава системы  $Mg_2SiO_4-Fe_2SiO_4$  (рис. 4).

В обоих случаях это связано, по всей вероятности, с значительным возрастанием коэффициентов распределения при понижении температуры.

Учет температурного фактора позволяет также объяснить, почему в эффузивных породах германий накапливается в большей степени в кристаллах оливина по сравнению со стеклом [16], а при кристаллизации чистого форстерита, как показывает изучение фазовой диаграммы системы  $Mg_2SiO_4 - Mg_2GeO_4$  [26], германий должен обогащать остаточную жидкость. Теплоты и энтропии плавления германатов в большинстве случаев должны быть больше, чем теплоты и энтропии плавления изоструктурных с ними силикатов (например  $\Delta H_{GeO_2}^{пл} = 10\,500$  кал/моль;  $\Delta H_{SiO_2}^{пл} = -1835$  кал/моль [18]), так как германиево-кислородные полимерные анионы диссоциированы в расплаве в большей степени, чем кремне-кислородные анионы, поскольку связь Ge—O слабее связи Si—O [22], вследствие чего, при плавлении германатов степень упорядоченности уменьшается сильнее, чем при плавлении силикатов. В связи с этим, согласно уравнению типа (7), коэффициент распределения микропримеси  $Mg_2GeO_4$  должен сильно возрастать при понижении температуры, и в горных породах, кристаллизация которых происходит при температурах, значительно более низких, чем температура плавления форстерита, германий преимущественно обогащает кристаллы оливина. Вероятно, аналогичным образом можно объяснить, почему в ходе дифференциации основной магмы никель накапливается относительно магния в ранних кристаллах оливина [31, 28], а при кристаллизации чистого форстерита микроколичества никеля должны накапливаться к концу процесса, как показывает изучение фазовой диаграммы  $Mg_2SiO_4 - Ni_2SiO_4$  [25].

В многофазных гранитных интрузивах, в противоположность основным, содержания малых элементов как правило монотонно возрастают или убывают от более ранних фаз к поздним [7], если мы рассматриваем собственно магматические стадии, не затронутые процессами постмагматического изменения.

На самых последних стадиях кристаллизации очагов гранитной магмы может происходить значительное понижение температуры вследствие накопления летучих в остаточном расплаве. В этих условиях величины коэффициентов распределения должны несколько варьировать, что может привести к прохождению концентраций малых элементов через максимум или минимум. Весьма вероятной причиной немонотонного поведения элементов-примесей может явиться отделение от силикатного расплава второй флюидной (жидкой или газообразной) фазы, как это будет показано в приведенном ниже примере.

Допустим, что природные магмы могут быть упрощенно рассмотрены в рамках бинарной системы «силикат—летучий» [29, 2], изобарное сечение которой приведено на рис. 5. Кристаллизация происходит при охлаждении расплава состава  $X_1$  (пунктирная линия). При температуре, отвечающей точке  $A$ , появляются первые кристаллы, количество которых увеличивается при понижении температуры вплоть до точки  $B$ ; комбинированный коэффициент распределения микрокомпонента для твердых фаз ( $K_S$ ) меняется при этом от 0,5 до 0,75. В точке  $B$  начинается одновременное выделение из расплава газовой фазы и кристаллов при постоянной температуре вплоть до полного израсходования жидкой фазы.  $K_S$  при этом остается постоянным ( $K_S = 0,75$ ), а коэффициент распределения микрокомпонента между газовой фазой и расплавом  $K_F = 20$ . Величины  $r_F$  и  $r_S$  определяются как доли отрезков  $DE$  и  $CD$  (рис. 5):  $r_F = 0,06$ ;  $r_S = 0,94$ . На рис. 6 показана вариация концентраций микрокомпонента в последовательно выпадающих порциях кристаллов. Для расчетов использовались уравнения (2) и (4). Как видно, до начала отделения газовой фазы (до точки  $B$ ) концентрация микрокомпонента возрастает в ходе кристаллизации, вследствие преимущественного накопления его в

остаточном расплаве, а после начала отделения газовой фазы происходит падение концентрации микрокомпонента, вследствие преимущественной экстракции его в газовую фазу.

Таким образом, если мы рассмотрим собственно магматическую стадию и различные стадии пегматитового и гидротермального процессов как единый процесс, то можно ожидать немонотонного изменения концентраций ряда микрокомпонентов. Примером может служить распределение

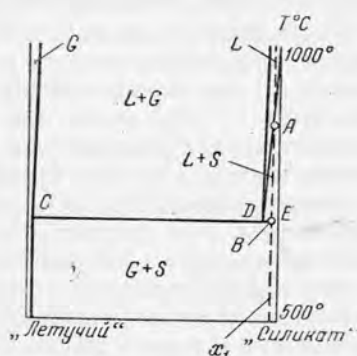


Рис. 5. Часть изобарного сечения системы «силикат» — «летучий».

G—газ; L—расплав; S — кристаллы силиката

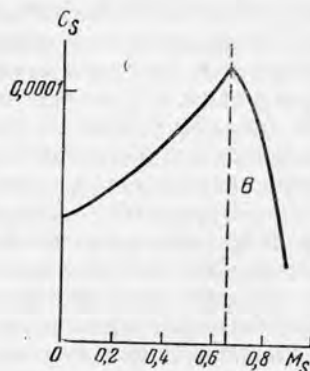


Рис. 6. Изменение концентрации микрокомпонента в твердой фазе ( $c_S$ ) в ходе фракционной кристаллизации расплава состава  $x_1$  (см. рис. 5)

галлия по различным генерациям полевых шпатов из гранитов и пегматитов Нижней Силезии [32]. Наблюдаемое в этом случае прохождение концентраций галлия через максимум при переходе от ранних генераций к поздним может быть связано с кристаллизацией в условиях сильно изменяющихся коэффициентов распределения или с кристаллизацией в открытой системе.

## ВЫВОДЫ

1. Поведение элемента-примеси в случае удаления части вещества из сферы установления равновесия в ходе процесса фазового перехода в общем виде описывается дифференциальным уравнением (1).

2. Уравнение (2) позволяет рассчитать изменение концентрации микрокомпонента в ходе фракционной кристаллизации, а уравнения (3) и (4) — в ходе фракционной кристаллизации с одновременным отделением газообразной или второй жидкой фазы.

3. Проведенные расчеты показывают, что расплав и смешанные кристаллы системы  $Mg_2SiO_4 - Mn_2SiO_4$  хорошо описываются уравнениями регулярных растворов.

4. Расчеты коэффициента распределения микроколичеств  $Mn_2SiO_4$  для системы  $M_2SiO_4 - Fe_2SiO_4$  показали, что его значение зависит от температуры и от соотношения главных компонентов в составе расплава и твердой фазы согласно уравнению (14).

5. Прохождение концентрации микрокомпонента через максимум или минимум в ходе фракционной кристаллизации возможно, если процесс происходит в широком интервале температур или если система является открытой.

Институт геологии рудных месторождений,  
петрографии, минералогии и геохимии АН СССР

## Л и т е р а т у р а

1. Лебедев В. И. О закономерностях изоморфизма.— *Геохимия*, 1958, № 6.
2. Ниггли П. Магма и ее продукты. Госгеолиздат, 1946.
3. Петров Д. А. Нарушения равновесия при кристаллизации твердых растворов.— *ЖФХ*, 1947, 21, № 12.
4. Пфан У. Дж. Принципы зонной плавки. В сб.: «Германий». Изд-во иностр. лит-ры, 1955.
5. Рябчиков Д. И. Вычисление коэффициентов распределения редких щелочных металлов для калиевых минералов в пегматитах.— *Геохимия*, 1961, № 10.
6. Рябчиков Д. И. Поведение изоморфных примесей при кристаллизации в многокомпонентных системах.— *Геохимия*, 1962, № 12.
7. Таусон Л. В. *Геохимия редких элементов в гранитоидах*. Изд-во АН СССР, 1961.
8. Ферсман А. Е. *Геохимия*, т. I. Л., Госхимиздат, 1934.
9. Щербина В. В. Факторы, определяющие геохимическое поведение скандия.— *Геохимия*, 1959, № 8.
10. Абрахам К. Р., Давис М. В., Ричардсон Г. Д., Activities of manganese oxide in silicate melts.— *J. Iron and Steel Inst. (London)*, 1960, 196, N 1.
11. Bowen N. L., Schairer J. F. The system  $MgO - FeO - SiO_2$ .— *Amer. J. Sci.*, 1935, 29, 5-th Ser.
12. Chayes F. Composition of the granites of Westerley and Bradford, Rhode Island.— *Amer. J. Sci.* 1950, 248.
- 12a. Chayes F. Composition of some New England granites.— *N. Y. Acad. Sci. Trans.*, ser. 2, 1950, 12.
13. Eitel W. Thermochemical method in silicate investigation. N. Brunswick, 1952.
14. Glasser E. P., Osborn E. F. The ternary system  $MgO - MnO - SiO_2$ .— *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1960, 43, N 3.
15. Goldschmidt V. M. The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks.— *J. Chem. Soc.*, 1937, 655.
16. Harris P. G. The distribution of germanium among coexisting phases of partly glassy rocks.— *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1954, 5, N 4.
17. Holland H. D., Kulp J. L. The distribution of accessory elements in pegmatites. I. Theory.— *Amer. Miner.*, 1949, 34, N 1—2.
18. Kubaschewski O., Evans E. L. *Metallurgical thermochemistry*. Pergamon Press, 1958.
19. McFee R. H. Foreign ion rejection in the growth of sodium chloride single crystals from the melt.— *J. Chem. Phys.*, 1947, 15, N 12.
20. Neumann H. On hydrothermal differentiation.— *Econ. Geol.*, 1948, 43, 77.
21. Neumann H., Mead J., Vitaliano C. J. Trace-element variation during fractional crystallization as calculated from distribution law.— *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1957, 11, N 4.
22. Parikh N. M., Simpson H. E. Germania glasses: the system  $Na_2O - CaO - GeO_2$  — *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1952, 35, N 4.
23. Prigogine I., Defay R. *Chemical thermodynamic*. Longmas Green Co., 1954.
24. Ramberg H., DeVore G. W. The distribution of  $Fe^{2+}$  and  $Mg^{2+}$  in coexisting olivines and pyroxenes.— *J. Geol.*, 1951, 59.
25. Ringwood A. E. Melting relationship of Ni-Mg olivines and some geochemical implications.— *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1956, 10, N 5/6.
26. Ringwood A. E. The system  $Mg_2SiO_4 - Mg_2GeO_4$ .— *Amer. J. Sci.*, 1956, 254.
27. Sabama Th. C., Torgeson D. R. Some examples of application of thermochemistry to petrology.— *J. Geol.*, 1949, 57, N 3.
28. Storm T. W., Holland H. D. The distribution of nickel in Lambertville diabase.— *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1957, 11, N 4.
29. Tuttle P. F., Bowen N. L., Origin of granite in the light of experimental studies in the system  $NaAlSi_3O_8 - KAlSi_3O_8 - SiO_2 - H_2O$ .— *Mem. Geol. Soc. America*, 1958, N 74.
30. Wager L. R. Layered intrusions.— *Medd. Dansk geol. for.*, 1953, 12.
31. Wager L. R., Mitchell R. L. The distribution of trace-elements during strong fractionation of basic magma — a further study of the Skaergaard intrusion, East Greenland.— *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1951, 1, N 3.
32. Walenczak Z. Gallium content in feldspars of granites and pegmatites of Karkonocze and Strzegom (Lower Silesia).— *Bull. Acad. Polon. Sci.*, ser. chim. geol. et geogr., 1959, 7, N 8.
33. Yoder H. S., Tilley C. E. Natural tholeiite basalt — water system.— *Carnegie Instn. Washington, Year Book*, 1956, N 55

*Л. Н. Богарно, В. П. Волков*

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ЩЕЛОЧНОЙ МАГМЫ  
ДИФФЕРЕНЦИРОВАННОГО КОМПЛЕКСА ЛОВОЗЕРСКОГО МАССИВА  
В СВЯЗИ С ЕГО РИТМИЧЕСКОЙ РАССЛОЕННОСТЬЮ**

Ловозерский массив (Кольский полуостров) представляет собой уникальный пример ритмически расслоенной щелочной интрузии. В настоящей работе на основании физико-химического анализа фактических данных о химическом составе нефелиновых сненитов комплекса рассматривается порядок кристаллизации пород стратифицированной интрузии и делается попытка объяснить механизм образования первично-расслоенного Ловозерского плутона.

Ловозерская интрузия согласно принимаемой нами схеме В. И. Герасимовского [10] сформировалась в четыре фазы, отвечающих четырем комплексам пород, что показано на табл. 1.

Таблица 1

Последовательность формирования интрузивных комплексов пород Ловозерского массива

Фазы интрузии	Состав пород	Доля пород каждой фазы в объеме массива в %
I	Нефелиновые и нефелиново-гидросодалитовые снениты, пойкилитовые, порфиридные и равномернoзернистые . . . . .	5
II	Дифференцированный комплекс уртитов — фойзитов — дуэвритов . . . . .	77
III	Эвдиалитовые дуэвриты и связанные с ними мурманитово-ловозеритовые порфиридные дуэвриты и содалитовые снениты . .	18
IV	Молодые дайковые породы — щелочные лампрофиры . . . . .	0,01

Щелочные породы массива прорывают архейские гнейсы, содержат ксенолиты эффузивно-осадочных пород девона; возраст интрузии  $290 \pm 10$  млн. лет [17].

Нефелиновые снениты I фазы встречаются в основном в виде ксенолитов в породах дифференцированного комплекса и эвдиалитовых дуэвритах.

Дифференцированный комплекс (II фаза интрузии) согласно последним данным [11] представляет собой пластообразную стратифицирован-

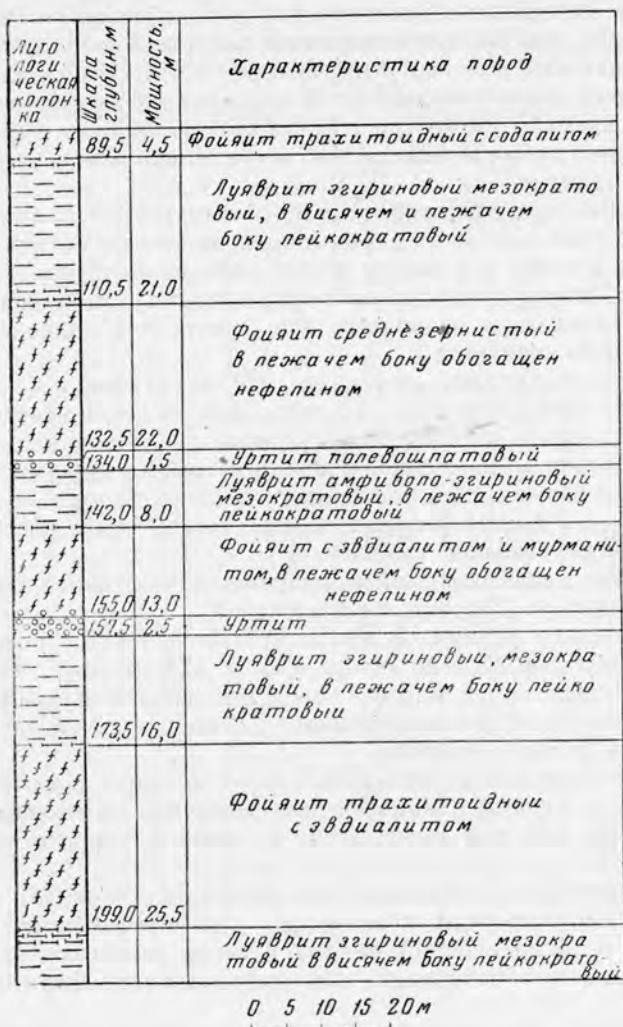


Рис. 1. Пример ритмической зональности дифференцированного комплекса — деталь вертикального разреза пород на юго-западном склоне Ловозерского массива

ную интрузию мощностью свыше 1500 м. Это ритмически слоистое тело, сложенное закономерно чередующимися пластами нефелиновых сиенитов различного состава (уртиты, фойяиты, луйавриты). Особенности геологического строения позволяют выделить в вертикальном разрезе этого комплекса три зоны: верхнюю, мощностью около 300 м, сложенную преимущественно трехчленными пачками пород (уртит—фойяит—луйаврит); среднюю, мощностью 650 м, представленную очень слабо расслоенной толщей в основном луйавритового состава, и нижнюю, мощностью свыше 500 м, сложенную двухчленными (фойяит—луйаврит) и трехчленными (уртит—фойяит—луйаврит) пачками пород. Среди нефелиновых сиенитов верхней и нижней зон преобладают лейкократовые разновидности пород — фойяиты и уртиты. Слои («горизонты») нефелиновых сиенитов залегают согласно, почти горизонтально, падение их к центру массива под углами не более 10—15°. Для разреза пород комплекса характерна относительная выдержанность пластов по простиранию и падению и наличие «маркирующих горизонтов», прослеживающихся по всему периметру массива.

Мощность отдельных горизонтов пород колеблется от сантиметров до десятков метров, причем наибольшая их мощность наблюдается на западном склоне массива и в его центральной части. Замечательной особенностью геологии комплекса является постоянство расположения пластов пород снизу вверх в ритме (рис. 1): уртит — фойяит — луяврит. Кроме того, характерно наличие резких контактов только между уртитом и нижележащим луявритом<sup>1</sup>.

Для нефелиновых сиенитов комплекса характерно наличие промежуточных по составу разновидностей пород (полевошпатовые уртиты, меланофойяиты и т. д.). Уртиты и фойяиты имеют равномерноточечную, реже пегматоидную структуру, для луявритов характерна трахитоидная структура с плоско-параллельным расположением кристаллов полевого шпата согласно плоскости контакта.

Комплекс эвдиалитовых луявритов (III интрузивная фаза) представлен пластообразной интрузией, прорывающей и перекрывающей породы дифференцированного комплекса. Это также расслоенная интрузия, сложенная в основном мезо-мелано- и лейкократовыми эвдиалитовыми луявритами, однако ритмическая повторяемость пачек пород и выдержанность их в пространстве выражены значительно хуже, чем в рассматриваемом нами дифференцированном комплексе.

Большинство исследователей придерживается единого мнения о магматическом генезисе Ловозерского массива.

Однако природа ритмичной полосчатости щелочных пород является предметом дискуссии. Многие авторы [14, 4, 22] считают, что возникновение расслоенных пород массива представляет собой дифференциацию *in situ*, а не результат одновременного [9] послонного внедрения щелочных расплавов разного состава.

Обычно рассмотрение физико-химического аспекта вопросов генезиса с применением диаграмм плавкости дает лишь дополнительный материал для обоснования той или иной схемы последовательности кристаллизации магмы [19].

Мы же, по сути дела, должны решать обратную задачу, так как геолого-петрографический материал невозможно интерпретировать однозначно. По-видимому, петрологический анализ в таких случаях должен играть решающую роль в обосновании последовательности формирования серий пород.

#### ПЕТРОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЭВОЛЮЦИИ МАГМЫ ДИФФЕРЕНЦИРОВАННОГО КОМПЛЕКСА

Как было указано выше, элементарная пачка пород комплекса состоит из трех горизонтов нефелиновых сиенитов: уррита, фойяита и луяврита. Их детальная петрохимическая характеристика приводилась нами в ранее опубликованной работе [5], поэтому здесь мы лишь кратко укажем на основные особенности их химизма, оперируя лишь с данными их средних составов (табл. 2, 3).

*Уртиты* — анхимономинеральные нефелиновые породы, характеризуются низким коэффициентом агпаитности (1,08), высоким значением  $a$  (35,5) и высоким дефицитом  $\text{SiO}_2$  ( $-Q = 61,8$ ). Фемические компоненты играют незначительную роль ( $b + c = 8,5$ ), среди них относительно велика роль кальция ( $c' = 50$ )<sup>2</sup>. Исключительно велико преобладание натрия над калием в алюмосиликатах ( $n = 82$ ).

<sup>1</sup> Есть и отклонения от указанных закономерностей, однако эти случаи имеют ничтожное распространение.

<sup>2</sup> Кальций входит в основном в состав титанатов и апатита, но вследствие дефекта системы пересчета попадает в характеристику « $b$ ».

Таблица 2

Средние химические составы пород Ловозерского массива и их петрохимические характеристики \*

Компоненты	Сингенетическая серия			Эпигенетическая серия			Средний состав пород массива
	уртит	фойяит	луаврит	нефелино- вые сиениты I комп- лекса	II комп- лекс уртитов- фойяитов- луавритов	эвдиали- товые луавриты III комп- лекса	
SiO <sub>2</sub>	44,77	54,49	54,57	51,42	54,44	52,53	53,72
TiO <sub>2</sub>	1,57	0,60	0,91	1,15	0,81	1,45	1,28
ZrO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	1,66	0,43
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,85	18,36	15,82	20,22	17,19	15,42	17,03
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,87	4,52	8,41	4,42	6,50	7,14	6,56
FeO	1,00	1,20	1,75	1,25	1,50	1,77	1,54
MnO	0,24	0,24	0,28	0,26	0,27	0,55	0,32
MgO	0,53	0,79	1,15	1,28	0,98	1,03	1,00
CaO	2,17	1,12	1,68	2,17	1,47	1,84	1,57
Na <sub>2</sub> O	13,65	9,83	9,40	10,31	9,58	9,36	9,58
K <sub>2</sub> O	4,02	6,23	4,61	4,76	5,23	4,70	5,12
<i>a</i>	35,5	25,6	21,8	28,1	24,0	21,8	23,7
$\bar{c}$	2,8	5,4	5,8	2,6	5,8	7,2	6,0
<i>b</i>	5,7	3,8	7,5	7,6	5,4	6,7	5,7
<i>s</i>	56,0	65,2	64,9	61,7	64,8	64,3	64,6
— <i>Q</i>	61,8	26,2	19,6	35,4	24,2	22,2	24,2
<i>f'</i>	34	<i>n'</i> = 26	41	34	32	24	29
<i>m'</i>	16	37	27	30	32	27	31
<i>c'</i>	50	37	32	36	36	49	40
<i>n</i> коэф. агп. Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	82	63	69	75	68	67	68
	1,08	1,25	1,26	1,09	1,24	1,33	1,25

\* В работе используются средние составы пород Ловозерского массива, выведенные В. П. Волковым [7].

*Фойяиты* — лейкократовые нефелиновые сиениты со средним содержанием микроклина в 50%; по сравнению с уртитамы происходит снижение дефицита щелочей в алюмосиликатах ( $a = 25,6$ ), снижение дефицита кремнекислоты ( $-Q = 26,2$ ), что соответствует насыщению кремнекислотой минеральных фаз (кристаллизация микроклина). Резкое повышение коэффициента агпайтности (1,25) происходит за счет определенного возрастания содержания щелочных темноцветных и содалита ( $b + \bar{c} = 9,2$  при  $n' = 26$ ). В алюмосиликатах возрастает роль калия ( $n = 63$ ).

*Луавриты* — мезократовые нефелиновые сиениты со средним содержанием щелочных темноцветных минералов в 20%. Для них характерно дальнейшее снижение дефицита SiO<sub>2</sub> ( $-Q = 19,6$ ), приводящее к массовой кристаллизации насыщенных SiO<sub>2</sub> минералов — эгирина и арфведсонита. Это сказывается в увеличении роли фемической составляющей ( $b + \bar{c} = 13,3$ ) при соответствующем падении параметра  $a$  (21,8). Для луавритов характерен высокий коэффициент агпайтности (1,24) и резкое преобладание натрия над калием в щелочных полевых шпатах и фельдшпатах ( $n = 69$ ).

Пересчеты составов пород Ловозерского массива

Нормативные компоненты	Сингенетическая серия			Эпигенетическая серия			Средний состав массива
	уртит	фойяит	луаврит	I комп-лекс	II комп-лекс	III комп-лекс *	
<i>ne</i>	59,5	27,0	18,3	35,1	25,2	21,6	24,2
<i>or</i>	15,2	38,2	28,2	29,0	31,5	29,6	30,2
<i>ab</i>	—	12,6	23,6	15,8	15,2	16,5	14,7
<i>lc</i>	7,0	—	—	—	—	—	—
<i>ac</i>	8,6	13,5	19,6	8,6	19,5	21,6	19,5
<i>en</i>	1,3	3,2	3,5	3,3	4,0	3,9	3,3
<i>wo</i>	4,2	2,3	3,5	4,5	3,1	3,0	3,4
<i>mt</i>	—	—	1,6	1,6	—	—	2,3
<i>hm</i>	1,0	—	—	—	—	—	—
<i>il</i>	2,6	1,2	1,7	2,1	1,5	2,9	2,4
<i>tn</i>	0,6	—	—	—	—	—	—
<i>ns</i>	—	2,0	—	—	—	—	—
<i>ne</i>	72,5	43,5	44,3	54,8	46,3	45,0	46,5
<i>kp</i>	17,0	27,8	23,1	20,5	25,0	25,0	24,8
<i>q</i>	10,5	28,7	32,6	24,7	28,7	30,0	28,4
<i>ne</i>	65,7	37,1	34,8	49,2	36,6	34,0	36,4
<i>kp</i>	15,4	23,8	17,6	18,6	19,6	19,0	19,3
<i>q</i>	9,4	24,3	25,7	22,5	22,5	22,8	22,3
<i>ac</i>	9,5	14,8	21,9	9,7	21,3	24,2	22,0

\* В пересчет по С. I. P. W. введен нормативный эвдиалит: 0,9 *eud*, принимая *eud* —  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \times \text{ZrO}_2 \cdot 6\text{SiO}_2$ .

Обработка данных по химическому составу пород дифференцированного комплекса по методу А. Н. Заварицкого и составление векторной диаграммы (рис. 2) позволяет выявить следующие закономерности.

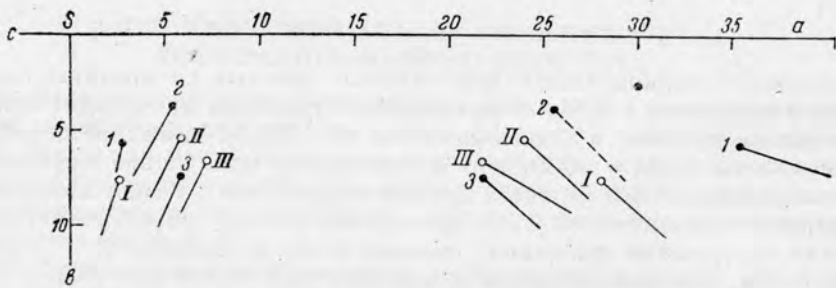


Рис. 2. Векторная диаграмма средних химических составов [сингенетической и эпигенетической серии]:

I — уртит; 2 — фойяит; 3 — луаврит. I — нефелиновые слениты первого комплекса; II — дифференцированный комплекс; III — комплекс эвдиалитовых луавритов

1. Роль щелочей, связанных в алюмосиликатах ( $a$ ), и их абсолютное суммарное содержание в породах падает в ряду уртит — фойяит — луаврит, в то время как насыщенность кремнекислотой ( $Q$ ) возрастает. Эти соотношения связаны линейной зависимостью (рис. 3). По мнению Л. В. Дми-

триева, подобная связь между  $a$  и  $Q$  является определенным петрогенетическим индикатором, показывающим, что происхождение пород обусловлено только одним процессом [13]. Кроме того, необходимо отметить и единый порядок кристаллизации минералов в каждой породе рассматриваемого ряда.

2. В ряду уртит — фойяит — луаврит наблюдается возрастание коэффициента агпаитности от 1,08 — в урритах до 1,26 — в луавритах.

3. Увеличение содержания феррических компонентов пород ( $b + \bar{c}$ ) обусловлено в основном наличием щелочных темноцветных и отмечается в ряду уртит — фойяит — луаврит.

Давно показано, что для этой серии пород характерен агпаитовый порядок кристаллизации [14, 22, 9]. Сначала выделяется нефелин и полевой шпат, затем происходит кристаллизация щелочных пироксенов и амфиболов и, наконец, редкометалльных аксессуариев.

Таким образом, существует определенная аналогия между единой для всех пород комплекса последовательностью кристаллизации минералов, выявленной петрографическими исследованиями, и их петрохимическими особенностями.

Как будет показано ниже, кристаллизационная дифференциация приводит к формированию дифференцированного комплекса нефелиновых сиенитов и является фактором сингенетичности ряда уртит — фойяит — луаврит. Кроме того, наши представления об этих породах, как о сингенетической серии, подтверждаются рядом геолого-петрографических критериев, в частности:

- а) отсутствием эруптивных контактов между породами комплекса;
- б) выдержанностью последовательности расположения пород в вертикальном разрезе по площади всего массива
- в) единым порядком кристаллизации минералов;
- г) наличием общего парагенезиса породообразующих минералов и «проходящих» аксессуариев для всех пород.

Перейдем теперь к характеристике средних составов интрузивных комплексов Ловозерского массива (эпигенетическая серия).

Установлено, что в эпигенетическом ряду, как и в сингенетическом, наблюдаются следующие особенности химизма пород.

1. Происходит уменьшение роли щелочей в алюмосиликатах ( $a$ ) и увеличение содержания феррических компонентов пород ( $b + \bar{c}$ ) к более поздним членам серии.

2. Возрастает насыщенность кремнекислотой (падение —  $Q$ ) от I интрузивной фазы к III.

3. Наблюдается линейная зависимость между содержанием щелочей в алюмосиликатах ( $a$ ) и дефицитом  $\text{SiO}_2$  ( $-Q$ ).

4. К более поздним членам эпигенетической серии происходит увеличение коэффициента агпаитности.

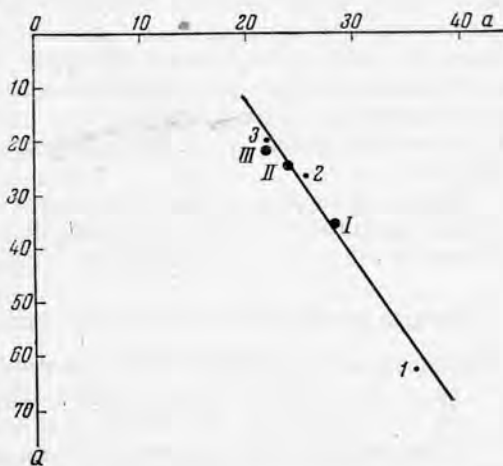


Рис. 3. Зависимость содержания щелочей в алюмосиликатах ( $a$ ) от величины насыщенности кремнеземом ( $Q$ ) для щелочных пород Ловозерского массива

Условные обозначения те же, что и для рис. 2

Таким образом, детальный петрохимический анализ пород дифференцированного комплекса в сравнении со средними составами интрузивных комплексов позволяет сделать вывод об общей направленности химической эволюции щелочной магмы от I интрузивной фазы к III и в ряду уртит — фойяит — луаврит.

#### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ЩЕЛОЧНОЙ МАГМЫ ЛОВОЗЕРСКОГО МАССИВА

Для выяснения закономерностей кристаллизации щелочной магмы Ловозерского массива нами был проведен физико-химический анализ средних составов пород эпигенетического ряда (I, II, III интрузивные фазы) и сингенетической серии (уртит — фойяит — луаврит) на основе экспериментально изученной Боуэном и Шерером [23] диаграммы состояния системы нефелин — кварц — калиофиллит. Аналогичный анализ естественных серий щелочных пород Хибинского плутона и массива Гремяха-Вырмес был проведен ранее А. А. Полкановым, Н. А. Елисеевым, У Ли-женем [19, 20].

Данные химических анализов пород Ловозерского массива были пересчитаны методом C.I.P.W., приведены к 100% и нанесены на диаграмму плавкости  $Ne-Kp-Q$  (нефелин — калиофиллит — кварц).

#### Породы сингенетической серии дифференцированного комплекса

Нанесение химических составов пород сингенетической серии показало (рис. 4), что: 1) состав уррита (точка 1) попадает в поле нефелина, в системе  $Ne-Kp-Q$ , 2) составы фойяита и луаврита (точки 2 и 3) ложатся недалеко от котектической линии нефелин — полевые шпаты, вблизи точки минимума плавкости в этой системе<sup>1</sup>. Диаграмма состояния  $Ne-Kp-Q$  не учитывает меланократовой составляющей пород. В целях приближения к природным условиям мы попытались схематично изобразить возможный вид четырехкомпонентной системы с участием цветной фазы — акмита (рис. 5)<sup>2</sup>.

В каждой из рассмотренных нами пород имеется определенное количество нормативного акмита, содержание которого возрастает от уррита к луавриту (табл. 3), вследствие этого точки 1, 2, 3 на диаграмме четырехкомпонентной системы сместятся вверх относительно плоскости  $Ne-Kp-Q$  к вершине тетраэдра  $Ac$  (точки 1', 2', 3', рис. 5). Можно предположить, что состав луаврита будет отвечать точке минимума плавкости на котектической поверхности, ограничивающей поле кристаллизации цветного минерала.

Опишем возможный путь кристаллизации расплава, отвечающего по составу дифференцированному комплексу (рис. 4, точка II), из которого в конечном итоге образовались три главных типа пород (уртит, фойяит, луаврит). Фигуративная точка II попадает в поле кристаллизации нефелина, который вследствие этого должен явиться первой твердой фазой, выпадающей из расплава такого состава. При этом состав жидкости меняется по кривой в направлении котектической поверхности нефелин — полевые шпаты до пересечения с ней. Твердые фазы, выпавшие в этом интервале кристаллизации, должны быть близки по составу к урриту. В дальнейшем, с понижением температуры, состав жидкости должен меняться по линии, лежащей на котектической поверхности нефелин — полевые шпаты, вплоть

<sup>1</sup> Рассматривается система  $Ne-Kp-Q-H_2O$  при  $P_{H_2O} = 15\,000\text{ psi}$  (около 1000 ат).

<sup>2</sup> Гипотетический вид четырехкомпонентной системы выведен на основании экспериментально изученных тройных систем  $Ne-Q-Di$ ,  $Kp-Q-Di$  и  $Di-Ab-An$ .

до точки минимума плавкости на котектической кривой нефелин — полевого шпата — акмит. (рис. 5). На втором этапе происходит одновременная кристаллизация нефелина и полевого шпата в пропорции, близкой к составу фойяита. Последний этап кристаллизации происходит на линии совместной кристаллизации  $Ne - Ac - Fs$  в точке минимума плавкости<sup>1</sup> в четвертой системе  $Ne - Kp - Q - Ac$ . На третьем этапе кристаллизации происходит одновременное выпадение нефелина полевого шпата и акмита, смесь которых близка по составу к луявриту.

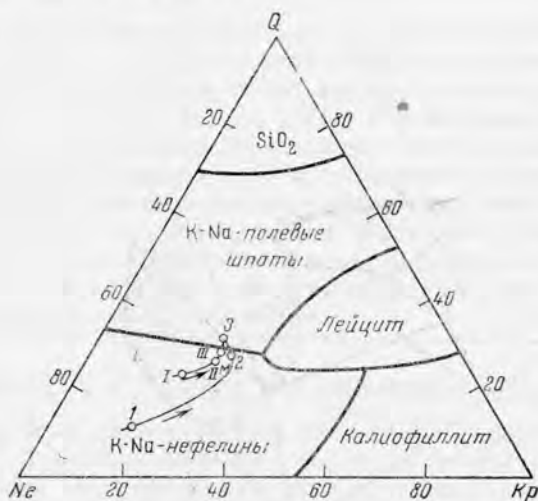


Рис. 4. Возможный путь кристаллизации щелочных пород Ловозерского массива на диаграмме нефелин — калиофиллит — кварц  
Условные обозначения см. в тексте

Таким образом, химические составы пород сингенетической серии изменяются в том же направлении, что и составы твердых фаз на диаграмме  $Ne - Q - Kp$  при кристаллизации магмы, отвечающей по составу среднему нефелиновому сиениту дифференцированного комплекса. Отсюда следует, что в трехчленной пачке первым кристаллизовался уртит, затем фойяит и луяврит. В зависимости от изменчивости в составах исходной магмы могла образовываться не трехчленная, а двухчленная пачка. Это могло получаться, когда точка исходного состава не попадала в поле нефелина, а прямо на котектическую поверхность нефелин — полевые шпаты<sup>2</sup>. В этом случае элементарная пачка должна состоять из фойяита и луяврита (такие пачки широко развиты в средней и нижней зонах дифференцированного комплекса).

Рассмотренная выше теоретическая схема последовательности кристаллизации пород в трехчленной пачке была подтверждена экспериментально. Поскольку исследование равновесных температур начала плавления и кристаллизации рассматриваемых пород осуществить чрезвычайно трудно, так как для достижения равновесия в образцах аналогичного состава при температурах около  $1000^\circ$  требовалась выдержка в течение нескольких месяцев, мы провели опыты по неравновесному плавлению образцов пород.

<sup>1</sup> Точка минимума плавкости системы, аналогично эвтектике, характеризуется кристаллизацией при постоянной температуре и составе жидкости, отвечающей смеси твердых фаз.

<sup>2</sup> Незначительное развитие уртитов среди щелочных пород II комплекса (4,5%) можно объяснить тем, что средний состав комплекса (рис. 4, точка M) близок к котектической поверхности нефелин — полевые шпаты.

Навески растертых пород (300 мг) — уррита (№ 400), фойяита (№ 433), эгиринового луяврита (№ 423) и амфиболового луяврита (№ 2743) — выдерживались в печи при различных температурах в течение двух часов. Отмечалось, какие породы сплавлялись в каплю, а какие сохранили первоначальную форму. Метод, в общем, аналогичен методу деформации конусов, применяемому в технологии для

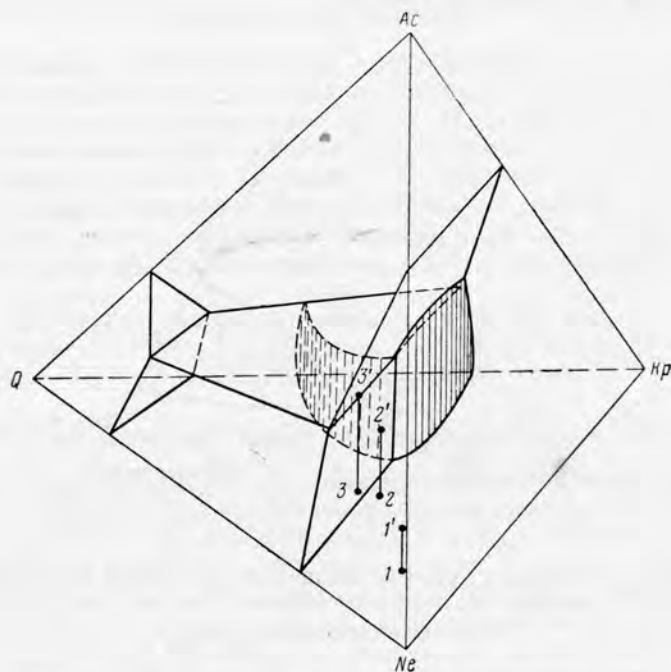


Рис.5. Схематическое изображение гипотетической диаграммы нефелин — калиофиллит — кварц — акмит

Условные обозначения см. в тексте

оценки плавкости глин [12]. При температуре  $1000^{\circ}$  ни одна из исследованных пород не сплавилась в каплю, при  $1050^{\circ}$  амфиболовый и эгириновый луявриты сплавлялись в каплю, а фойяит и уррит сохранили прежнюю форму, при  $1100^{\circ}$  в каплю сплавлялись луявриты и фойяит, а уррит не обнаружил даже следов оплавления. Проведенные опыты показывают, что наиболее тугоплавкими породами в расслоенных пачках являются уртиты, а наиболее легкоплавкими — луявриты. Это подтверждает сделанное нами предположение о том, что луявриты близки по составу к точке минимума плавкости в четвертой системе  $Ne - Kp - Q - Ac$ .

Таким образом, с помощью вышеизложенного метода удалось конкретизировать гипотезу Н. А. Елисева [14] и Р. М. Яшиной [22], предполагавших порядок кристаллизации пород в элементарной пачке от уррита к луявриту.

Предложенная нами гипотеза о последовательности кристаллизации пород в элементарной пачке находится в соответствии со следствием правила фаз, согласно которому, раз начав кристаллизоваться, минерал не может прекратить выделения, если только он не замещается продуктом реакции. Другие схемы последовательности [4, 9] кристаллизации этому правилу противоречат.

## Породы эпигенетической серии (I, II, III фазы)

Нанесение химических составов пород I, II и III интрузивных фаз на диаграмму  $Ne - Kp - Q$  (рис. 4) показало совпадение геологически доказанной последовательности формирования комплексов с направлением линии кристаллизации исходного расплава, отвечающего среднему составу пород Ловозерского массива (точка  $M$ ). Наблюдается параллельность в физико-химической эволюции пород сингенетической и эпигенетической серий.

Возрастание нормативного акмита от I фазы к III (табл. 3) дает основание предполагать, что породы комплекса эвдиалитовых луавритов по составу должны приближаться к точке минимума плавкости в четвертой системе  $Ne - Kp - Q - Ac$ . Об этом также свидетельствует близость химических составов луавритов дифференцированного комплекса<sup>1</sup> к породам комплекса эвдиалитовых луавритов, что вряд ли является случайным.

Таким образом, применение физико-химических построений при анализе петрохимических закономерностей позволяет сделать вывод об общности процесса кристаллизационной дифференциации щелочной магмы в материнском очаге (эпигенетическая серия) и сингенетическом ряду пород дифференцированного комплекса.

## ВОЗМОЖНЫЙ МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ СЛОИСТОСТИ

В основу гипотезы происхождения слоистости Ловозерского массива, выдвигаемой Н. А. Елисеевым [14], были положены представления о гравитации и движении щелочного магматического расплава.

А. А. Полканов [18] и И. В. Буссен [1] отмечали, что в первично-расслоенных массивах с большой протяженностью слоев гравитационно-кинетическая дифференциация, по-видимому, играла подчиненную роль.

На основании предложенной нами схемы последовательности кристаллизации пород в элементарной пачке (уртит — фойяит — луаврит) можно представить способ возникновения слоистости посредством ритмичной кристаллизации. Впервые гипотеза о возникновении слоистости дифференцированного комплекса с помощью механизма ритмичной кристаллизации была предложена К. А. Власовым, М. В. Кузьменко и Е. М. Еськовой [4], правда, на основе иного порядка кристаллизации пород в элементарной пачке. В одной из последних работ А. П. Виноградов [3], основываясь на исследованиях А. А. Ярошевского и используя экспериментальные данные В. М. Агошкова, предположил, что возникновение ритмичных полосчатых структур в некоторых интрузиях и, в частности, в Ловозерском массиве, может быть обусловлено процессами ритмичной эвтектической кристаллизации; аналогичные явления наблюдаются при зонной плавке металлических, солевых и силикатных систем.

Благодаря лакколитообразной форме Ловозерской интрузии и вследствие этого наличие протяженного нижнего контакта, кристаллизация в магматической камере могла начаться снизу вверх. Уэйджер, учитывая закономерности возрастания температуры плавления минералов с глубиной (с ростом давления), предположил, что в целом кристаллизация Скаергаардской интрузии началась снизу [24]. Некоторые авторы [8] на основании геологических наблюдений и соображений относительно поведения летучих компонентов также приходят к выводу о вероятности кристаллизации интрузий такого типа снизу вверх (Лысогорский массив).

По мере удаления тепла от резервуара расплавленной магмы Ловозерского массива в наиболее холодной части снизу начиналась кристал-

<sup>1</sup> Известно, что, в отличие от фойяитов и уртитов, луавриты II фазы характеризуются довольно постоянным минералогическим и химическим составом [6, 9], что также подтверждает мысль об их эвтектической природе.

лизация избыточного минерала — нефелина<sup>1</sup>. Так как остывание шло снизу вверх, интерстициальная жидкость отжималась вверх растущими зернами нефелина (рис. 6, а). По мере выделения нефелина в твердую фазу остаточная жидкость обеднялась  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , расходящимися на сторону нефелина. В результате около фронта кристаллизации возникает зона расплава, отличная по составу от исходной магмы. Когда состав расплава в этой зоне достигнет состава, отвечающего котектической поверхности нефелин — полевые шпаты (рис. 5) в системе  $Ne - Kp - Q - Ac$  (вследствие удаления  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и обогащения  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ), начнется одновременная кристаллизация нефелина и полевого шпата (фойяита) (рис. 6, б). При этом зона прилежащего к фронту кристаллизации расплава обедняется  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и обогащается железом. После достижения диффузионной зоной состава минимума плавкости в рассмотренной четверной системе происходит одновременная кристаллизация нефелина, полевого шпата и эгирина (луяврит) (рис. 6, в). Она происходит до тех пор, пока не израсходуется диффузионный слой расплава, получившийся после кристаллизации уртита и фойяита. После формирования луйврита при дальнейшем продвижении вверх фронта кристаллизации, выделение минеральных фаз идет из расплава исходного состава; вновь происходит выделение избыточного компонента нефелина, затем нефелина и полевого шпата и нефелина, полевого шпата и эгирина и т. д.

В ходе формирования уртитовых и фойяитовых горизонтов для нормального роста нефелина и микроклина необходим диффузионный подток алюминия и щелочей к фронту кристаллизации. В процессе диффузии (которая вызывается разностью химических потенциалов компонентов в зоне прилежащего к кристаллам расплава и исходным расплавом) щелочи значительно обгоняют алюминий, так как их коэффициенты диффузии в силикатном расплаве на порядок выше, чем Si, Al, Fe, Ti и т. д. [7, 16]. Это может привести к избытку щелочей над алюминием (и железом) в интерстициальном остаточном расплаве, в результате чего темноветвистые минералы в уртигах и фойяитах характеризуются более высоким содержанием щелочей, чем в луйвритах [6], в процессе кристаллизации которых прекращается диффузионный обмен с исходным расплавом. Предложенный механизм образования ритмичной слоистости требует определенных соотношений между скоростями кристаллизации и диффузии в магматическом расплаве. Нарушение этого соотношения может привести к нарушению ритмичной кристаллизации — состав образующихся пород будет отвечать составу исходного расплава, дифференциация проявится крайне слабо. Напомним что средняя зона дифференцированного комплекса представляет собой по существу монотонную толщу луйвритов.

Породы комплекса эвдиалитовых луйвритов также обладают плохо выраженной ритмичной расслоенностью. Интересно, что фигуративная точка среднего состава эвдиалитовых луйвритов, вероятно, близка к точке минимума плавкости в системе  $Ne - Kp - Q - Ac$ .

Таким образом, на примере щелочных пород Ловозера можно заметить, что чем ближе состав расплава к эвтектике, тем меньше вероятность образования ритмично-полосчатых структур.

В заключение необходимо отметить, что предлагаемый механизм образования слоистости пород Ловозерского массива носит характер гипотезы, дискуссионность которой очевидна.

Окончательное решение этой интересной петрологической проблемы необходимо искать в сочетании теоретических исследований в области

<sup>1</sup> Наличие маломощных единичных даек уртитов во вмещающих породах можно объяснить отжимом вещества уртитов в пластическом состоянии. Подобный механизм допускается некоторыми исследователями [2, 21].

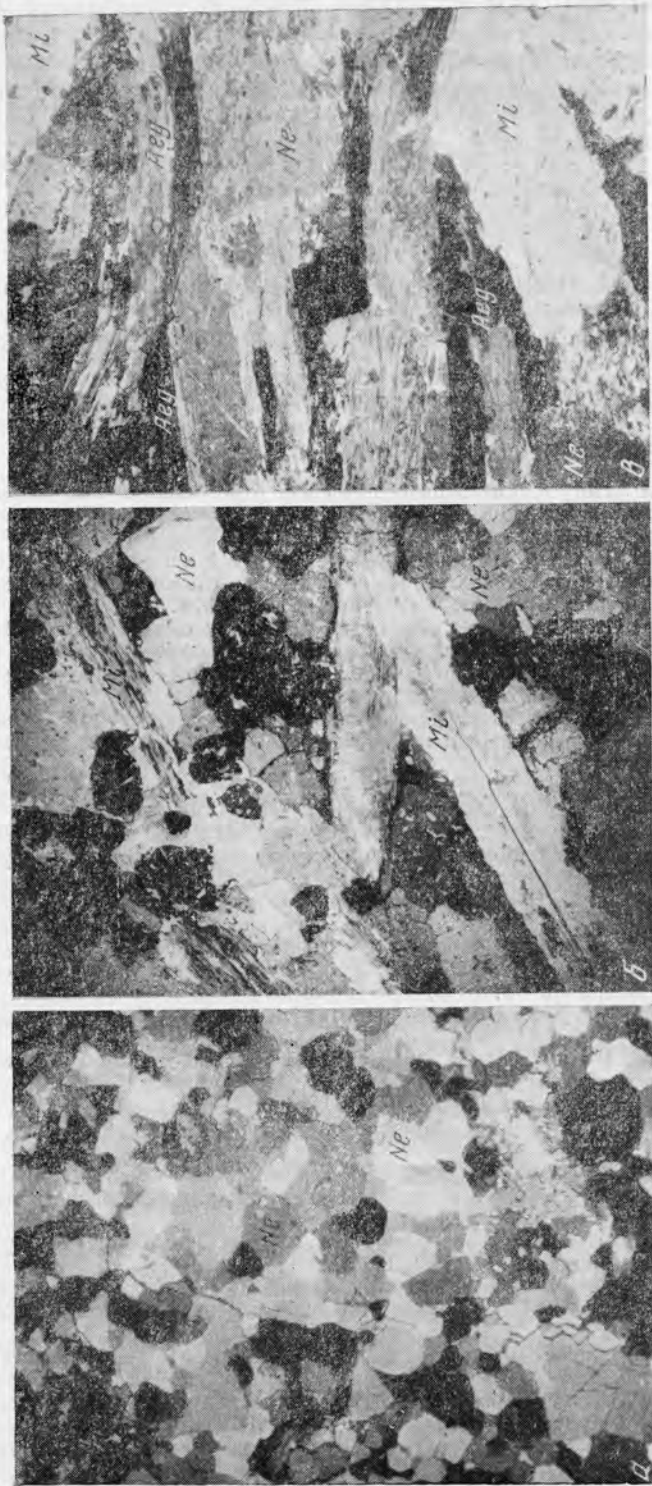


Рис. 6. Микрофотографии шлифов пород дифференцированного комплекса:

а — уртит; б — фойзит; в — дунарит; Ne — нефелин; Mi — микроклин; Aeg — аэгири. Увел. 24. Николы X

диффузионных явлений в силикатных расплавах с непосредственным экспериментальным моделированием процесса ритмической кристаллизации.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность А. А. Ярошевскому, советами которого они пользовались при подготовке настоящей работы.

*Институт геохимии и аналитической химии  
им. В. И. Вернадского АН СССР*

### Л и т е р а т у р а

1. Буссен И. В. Замечания о гравитационно-кинетической теории дифференциации магмы.— Записки Всес. минер. об-ва, 1960, ч. 89, вып. 5.
2. Виноградов А. П. О происхождении вещества земной коры.— Геохимия, 1961, № 1.
3. Виноградов А. П. Зонная плавка как метод изучения некоторых радиальных процессов в Земле.— Геохимия, 1962, № 3.
4. Власов К. А., Кузьменко М. В., Еськова Е. М. Ловозерский щелочной массив. Изд-во АН СССР, 1959.
5. Волков В. П., Поляков А. И., Караханова М. И., Воронина Л. П. Петрохимические особенности и ассоциации акцессорных минералов нефелиновых сиенитов дифференцированного комплекса Ловозерского щелочного массива.— Геохимия, 1961, № 8.
6. Волков В. П., Поляков А. И., Караханова М. И. Особенности химизма породообразующих минералов дифференцированного комплекса Ловозерского щелочного массива.— Геохимия, 1962, № 6.
7. Волков В. П., Савинова Е. Н. О соотношении калия и рубидия в процессе эволюции известково-щелочных и щелочных магм.— Геохимия, 1961, № 12.
8. Волохов И. М., Иванов В. М. Лысогорский габбро-пироксенит-перидотитовый массив.— Геология и геофизика, 1961, № 11.
9. Воробьева О. А. О первичной полосатости Ловозерского щелочного массива. В сб.: «Производительные силы Кольского полуострова», т. 1. Изд-во АН СССР, 1940.
10. Герасимовский В. И., Лебедев В. И. О соотношении стронция и кальция в породах Ловозерского массива.— Геохимия, 1958, № 6.
11. Герасимовский В. И., Поляков А. И., Фейгин Я. М. Строение дифференцированного комплекса пород лувяритов — фойяитов — уртитов Ловозерского массива.— Докл. АН СССР, 1961, 136, № 3.
12. Гинзбург А. С. Экспериментальная петрография. Изд. ЛГУ, 1951.
13. Дмитриев Л. В. Петрохимические особенности дифференциации и гибрида интрузивной фазы Каибского гранитного массива.— Геохимия, 1961, № 3.
14. Елисеев Н. А., Федоров Э. Е. Ловозерский плутон и его месторождения.— Материалы Лабор. геол. докембрия АН СССР, 1953, вып. 1.
15. Есин О. А. О строении расплавленных силикатов.— Успехи химии, 1957, 26, № 12.
16. Есин О. А., Гельд П. В. Структурные особенности стеклообразных и жидких силикатов. В сб.: «Строение стекол». Изд-во АН СССР, 1953.
17. Комлев Л. В., Михалевская А. Д., Данилевич С. И. О возрасте щелочных интрузий Хибинских и Ловозерских тундр.— Докл. АН СССР, 1961, 136, № 1.
18. Полканов А. А. Гравитационное, гравитационно-кинетическое и кинетическое фракционирование твердой фазы и кристаллизационная дифференциация магмы.— Материалы Лабор. геол. докембрия АН СССР, 1954, вып. 2.
19. Полканов А. А., Елисеев Н. А. Петрология плутона Гремяха-Вырмес (Кольский полуостров). Изд. ЛГУ, 1941.
20. Полканов А. А., Улиженъ. О генезисе и эволюции щелочной магмы Хибинского субвулкана.— Труды Лабор. геол. докембрия АН СССР, 1961, вып. 12.
21. Рид Г. Размышления о граните. В сб. I: «Проблемы происхождения гранитов». Изд-во иностр. лит-ры, 1949.
22. Яшина Р. М. и др. Петрографическое описание пород дифференцированного комплекса по структурной скважине № 12.— ИГЕМ, 1953.
23. Schairer J. F., Bowen N. L. Preliminary report equilibrium relations between feldspaths, alkali feldspars and silica.— Trans. Amer. Geophys. Union, 16-th Amer. Meeting, 1935.
24. Wager L. R. The major element variation of the layered series of the Skaergaard intrusion and a reestimation of the average composition — of the hidden layered Series and the successive residual magmas.— J. Petrology, 1960, 1, N 3.

*А. И. Тугаринов*

## О ПРИЧИНАХ ФОРМИРОВАНИЯ РУДНЫХ ПРОВИНЦИЙ

«На земной поверхности нет химической силы, более постоянно действующей, а поэтому и более могущественной по своим конечным последствиям, чем живые организмы, взятые в целом».

«Не может быть сколько-нибудь значительного обмена между веществом симы и веществом земной коры».

*В. И. Вернадский, 1929 г.*

В обширном научном наследстве, оставленном нам В. И. Вернадским, есть замечательная идея об асимметрии строения земной коры, которой сам В. И. при жизни придавал огромное значение [6].

Одним из наглядных доказательств подобной асимметрии является распределение металлогенических провинций, о происхождении которых до сих пор существуют самые противоречивые, взаимоисключающие друг друга взгляды [45, 5, 31, 13, 44, 34, 12].

Современные исследования в области рудообразования, теории литогенеза и геохимии изотопов (включая измерения абсолютного возраста горных пород), по-видимому, могут уже сейчас пролить определенный свет на эту сложную проблему.

С этой целью рассмотрим критически некоторые основные положения классической теории эндогенного рудообразования, имеющие прямое отношение к затронутому вопросу. В качестве необходимых примеров для характеристики поведения рудных элементов выберем уран и свинец, геохимия которых в настоящее время изучена сравнительно лучше остальных.

Согласно классической гидротермальной теории в результате гравитационной и кристаллизационной дифференциации исходной магмы происходит образование интрузивных пород различного состава, от основных до кислых и щелочных, и обособление на определенной стадии дифференциации остаточного флюида, обогащенного летучими, в том числе легкоподвижными соединениями редких металлов и среди них урана.

Согласно Ниггли, В. А. Николаеву и др. [18, 21] это обособление вызвано возрастающим внутренним давлением системы, обогащающейся в результате кристаллической дифференциации летучими, — давлением, которое в силу тектонического развития района магматической деятельности может в один прекрасный момент при возникновении проницаемых структур — трещин — оказаться выше внешнего давления и привести к удалению остаточного флюида за пределы магматического очага, т. е. вызвать гидротермальный процесс рудообразования.

Эта концепция содержит ряд неустраняемых противоречий.

Во-первых, как это уже не раз отмечалось в литературе, весьма сомнителен первичный источник  $H_2O$  и  $CO_2$  в магме, количественно не оправдывающий размеры гидротермальной деятельности вокруг интрузий.

Во-вторых, предполагаемые «летучие» соединения урана и свинца (галогениды?) в подобном флюиде могли бы отличаться стабильностью и мигрировать лишь в сухих возгонах, в отсутствие водяного пара. При сравнительно ничтожной концентрации водяного пара происходил бы мгновенный гидролиз подобного рода соединений. Таким образом, в настоящее время у нас нет достаточных сведений, которые могли бы объяснить подвижность урана и свинца в подобной обстановке.

В-третьих, ассоциация урана в так называемых гидротермальных месторождениях с целым рядом элементов, таких как железо, кобальт, никель, висмут, явно необъяснима с позиций гидротермальной теории, так как предполагать происхождение этих элементов из гранитоидной магмы, отличающейся явным дефицитом всех названных компонентов, — нецелесообразно.

В этой связи чрезвычайно интересны наблюдения и выводы В. Л. Барсукова, показавшего, что появление кобальтово-никелево-арсенидной минерализации в ассоциации с ураном, типичной для месторождений так называемой пятиметальной формации, отмечается только в районе развития вмещающих зеленокаменных эффузивных пород. Более того, было отмечено, что кобальтово-никелевая и висмутово-серебряная минерализации фигурируют в составе рудных тел, как правило, гипсометрически выше толщ основных пород, также вмещающих урановые руды. Следовательно, можно было полагать, что вероятным источником четырех названных элементов могли служить не гипотетические гидротермальные растворы, а сами вмещающие породы, из которых они могли быть заимствованы при их высокотемпературном изменении.

В-четвертых, представление об обогащении остаточного флюида ураном не находит подтверждения также и по следующим соображениям. Во всех известных районах ураноносных пегматитов можно видеть, что обособление уранинита в составе таких пегматитов, реализуемых иногда в качестве промышленных залежей, не ведет к заметному возрастанию содержания урана в пегматитах по сравнению с исходной материнской интрузией (при пересчете урана на всю массу породы), ибо появление крупных выделений уранинитов в пегматите всегда сопровождается резким снижением содержания урана в породообразующих минералах пегматита по сравнению с интрузией.

В-пятых, как будет показано ниже на ряде примеров, изотопный состав свинца так называемых рудоносных интрузий и руд в ряде случаев оказывается абсолютно не идентичным, даже после внесения поправок на прирост радиогенных изотопов в породе за счет рассеянных урана и тория. Таким образом, один магматический расплав, создавший интрузивные тела в районе месторождения, не мог служить единственным источником рудного вещества приписываемых ему месторождений.

Кроме того, многочисленные исследования распределения урана в изверженных горных породах, выполненные Л. В. Комлевым [14, 35], Л. В. Таусоном [30] и Л. Л. Леоновой [17] и др., показали, что несмотря на явное возрастание содержания урана в ряду магматических дифференциатов от основных к кислым, максимальное содержание урана в гранитоидах, если они только не подверглись поздним изменениям с привнесением урана, не превышает 0,01%. При этом максимальное содержание урана в аксессуарных минералах, таких как циркон, монацит и др., варьирует в строго определенных пределах.

Сравнивая содержание урана в одних и тех же минералах метасоматического или жильного происхождения с аналогичными минералами интрузий, нетрудно убедиться в том, что предел изоморфного насыщения ураном этих минералов даже в наиболее ураноносных интрузиях никогда не бывает превзойден. Иначе говоря, степень насыщения ураном гранитоида всегда, даже в гранитоидах с максимальным содержанием урана, оказывается гораздо ниже его потенциальных возможностей.

Следовательно, не только маловероятно обособление урана в остаточный флюид в ходе кристаллизации интрузии, а наоборот, любая ассимиляция, пусть даже весьма ураноносных вмещающих пород, неизбежно приведет к поглощению такого урана кристаллизующейся фазой, к рассеянию и прочному удержанию урана в гранитоиде. Поэтому даже так называемая «рудная специализация интрузий», предлагавшаяся Х. М. Абдулаевым [4], обусловленная поглощением урана вмещающих пород расплавом, неизбежно привела бы к его изоляции от рудного процесса.

Вывод, который следует из всех этих рассуждений, гласит, что изверженная порода, особенно ураноносная, является могилой рудного урана и не способна генерировать рудную залежь за счет содержащегося в ней металла.

Правда, мы в данном случае не рассматриваем весьма вероятную возможность гидротермального метаморфизма гранитоида в более позднюю эпоху, когда сам гранитоид может выступать в роли инертной породы, претерпевающей геохимическое изменение с выносом присутствовавшего в ней урана эндогенными растворами, воздействующими на данный гранитоид так же, как на любую иную породу осадочного или метаморфического генезиса [39].

В свете этих замечаний становится понятным отсутствие геологических фактов прямой генетической связи между эндогенными урановыми месторождениями и интрузиями, хотя более 50 лет именно эти идеи были доминирующими среди геологов всего мира.

Более того, доскональное изучение ряда ураноносных провинций опровергло ранее считавшиеся бесспорными генетические соотношения между интрузиями и урановым оруденением.

Так, проведенное нами в 1956—1958 гг. изучение абсолютного возраста пород и руд Саксонии показало, что так называемые горские и рудногорские гранитоиды, с которыми (главным образом с последними) связывали генезис урановых месторождений этой провинции, оказываются почти на 150 млн. лет более древними, чем рудные залежи, иногда выступая по отношению к ним в роли инертных вмещающих пород. Более того, пресловутая ураноносность этих пород оказалась проявленной весьма локально и, как показали наши исследования, связана с позднейшим интенсивным изменением интрузий айбенштокского типа (мусковитизацией, турмалинизацией этих пород, растворением первичных акцессориев и т. д.) [49].

В результате такого рода изменений интрузии, отличавшиеся весьма низким исходным содержанием урана, в ряде случаев оказались на целый порядок более ураноносными, чем до этого.

Следовательно, само повышение содержания урана в саксонских интрузивах оказалось генетически и во времени тесно связанным с процессом формирования рудных залежей, возникших по крайней мере 150 млн. лет спустя, после становления самих гранитоидных интрузий.

Каково же, однако, значение магматизма, интрузий для формирования рудных залежей и в чем причина столь постоянно отмечающейся ассоциации тех и других в пределах рудных металлогенических провинций?

В своих последних работах Барт (49, 38) дал великолепную оценку истинной роли процессов магматизма и осадконакопления в дифференциации вещества земной коры. На примере Гавайской петрогенетической провинции Барт показал ничтожность эффекта кристаллизационной дифференциации в процессе образования пород различного состава. Несмотря на то, что в данном районе известны незначительные проявления грахитондных пород — продуктов дифференциации базальтовой магмы, — подавляющая масса пород представлена исключительно базальтом. Таким образом, процессы погружения и расплавления вещества земной

коры ведут преимущественно к его усреднению, а не дифференциации. И, вероятно, этот процесс был бы необратимым, если бы он не прерывался на континентах мощным фактором дифференциации земного вещества в виде процессов седиментации, приводящих к весьма пестрому распределению пород резко различного состава — карбонатов, песчаников, глин и т. д.

Именно эта черта геологической жизни планеты является по Барту источником многообразия изверженных пород, поскольку в зависимости от состава осадочной толщи, подвергшейся погружению и расплавлению, мы можем получать исходный магматический расплав любого типа.

Все эти данные, равно как и ранее упомянутые исследования наших соотечественников по геохимии урана в изверженных породах [30], свидетельствуют о том, что единственная функция, которую в состоянии выполнить магматический процесс, — это относительное обогащение ураном и свинцом наиболее кислых и щелочных дериватов, приводящее в отдельных случаях к появлению гранитоидов с содержанием урана до 0,01%.

Этот процесс имел, по-видимому, огромное общепланетарное значение при формировании земной коры в результате обособления ее вещества от мантии, при выплавлении из какого-то среднего материала, отвечавшего по составу хондритам, согласно А. П. Виноградову [7].

Именно этот процесс привел к сосредоточению урана в верхней силикатной оболочке Земли и, по-видимому, более замедленным путем, но продолжается и доньше, сказываясь в малоощутимом возрастании концентрации урана в наиболее кислых изверженных породах земной коры.

Важную роль в создании неравномерности в распределении вещества в земной коре могли играть излияния эффузивов основного состава в начальный и конечный этапы развития подвижной зоны, резко отличные по составу от земной коры. Однако поскольку с ними непосредственно не связывается образование рудных залежей — их участие в формировании рудных провинций также должно было быть относительно пассивным, подчиненным более мощным факторам дифференциации.

Естественным выводом из рассмотренных нами положений является заключение о том, что главным фактором, обусловившим разнообразие металлогенических провинций Земли, являются поверхностные процессы дифференциации вещества земной коры, происходившие помимо вулканизма.

Таковыми процессами могли быть только гипергенные явления выветривания и осадкообразования.

Действительно, как это впервые изложено Н. М. Страховым [28, 29], по-существу именно эти два процесса в зависимости от тектонических причин и климатических условий ответственны за образование весьма дифференцированных по своему составу осадочных пород с не менее дифференцированным распределением в них рудных и редких элементов.

Каковы главные факторы, определяющие появление осадочных толщ с повышенным содержанием рудных компонентов?

Среди них могут быть отмечены следующие [29, 27, 15].

1. Денудация континентов в результате активизации тектонических движений, происходящая с интенсивным химическим разложением первичных пород и выносом компонентов в морские бассейны в условиях гумидного климата, либо относительно слабой дезинтеграции исходного материала на месте в условиях аридного климата.

Отмечено, что смена аридного климата гумидными приводит к особенно интенсивному выносу в кратковременные сроки значительной массы рудных компонентов.

Так например, в большинстве районов мира формирование ураноносных конгломератов обусловлено характерной литологической сменой

пород в разрезе снизу вверх. Наиболее нижние горизонты — базальные, — как правило, представлены полимиктовыми конгломератами, переходящими выше в аркозы, свидетельствующие об аридных условиях климата, господствовавших в то время. И лишь выше по разрезу в хорошо отсортированных кварцевых песчаниках и конгломератах обычно встречается органогенный и сульфидный цемент, указывающий на урановое оруденение.

Подобное существенное изменение характера осадков, возможно, свидетельствует о резкой смене аридных климатических условий гумидными, приведшими к глубокому химическому разложению пород континента, и последующему активному выносу рудных компонентов.

2. Накопление рудных компонентов в прибрежных зонах морей, обогащенных скоплениями органического вещества, как сносимого с континента, так и образованного непосредственно в море. Речь идет главным образом о морях закрытых, поскольку океаны характеризуются присутствием больших масс свободного кислорода, отсутствием сероводорода и сравнительно малым содержанием углекислоты, что препятствует рудоотложению.

Для накопления рудных концентраций в прибрежных зонах важна обстановка с ослабленным гидродинамическим режимом и пониженным разбавлением рудного компонента терригенным материалом.

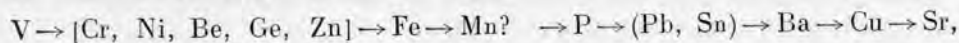
Последнее указывает на то, что при сравнительно быстрых прогибаниях дна и значительной скорости осадконакопления образование рудных осадочных залежей маловероятно.

3. Рудные концентрации в осадках обычно составляют 0,001 всей массы данного элемента, рассеянного в осадочных толщах, и образуют локальные тела и провинции, указывающие на специфический механизм их появления, отличный от того, который ведет к рассеянию элементов. Очень важно отметить, что обычно рудные концентрации какого-либо элемента в осадках всегда связаны переходными зонами (с промежуточными его содержаниями) с толщами, характеризующимися рассеянными концентрациями того же элемента. При этом как рудные концентрации, так и повышенные кларки характерны для одних и тех же фаций пород близкого литологического состава [25].

В качестве примера могут быть приведены данные о распределении марганцевых месторождений, тяготеющих к прибрежно-морским фациям, характеризующимся повсеместно повышенными средними содержаниями марганца в породах любого литологического характера [25].

Аналогичные данные были получены А. Б. Роновым и для распределения рассеянного органического углерода, повышенные концентрации которого в осадках, отвечавшие определенным максимумам жизнедеятельности в истории Земли (O — D<sub>2</sub> — C<sub>3</sub> — C<sub>1</sub> — T), совпадали по времени и территориально с формированием крупнейших нефтеносных бассейнов [23].

4. Так как химико-биогенные твердые фазы существенно сдвинуты в пелагическом направлении по сравнению с кластическим материалом, а для рудных элементов, согласно Н. М. Страхову, существует ряд подвижностей в растворенном состоянии:



то наблюдается некоторая общая закономерная зональность, выражающаяся в большем удалении от прибрежной зоны областей накопления элементов второй половины вышеописанного ряда. Эта схема Н. М. Страхова, правда, не совсем точна. Так например, положение в этом ряду ванадия, в виду его значительной подвижности, обусловленной переменной его валентностью, серьезно оспаривается рядом исследовате-

телей (А. Б. Ронов). Поэтому она может быть в настоящее время принята только в самом общем виде.

5. Важным фактором обогащения осадков рудными компонентами после их накопления является повторный их перемыв, диагенез и ранний эпигенез, ведущие зачастую к формированию рудных горизонтов за счет рассеянных масс элементов во вмещающих толщах.

Однако этот процесс реален лишь вскоре после осадконакопления, до завершения процессов уплотнения и окаменения осадков.

Рассмотрим на примере урана основные типы концентрации металла в осадках [20, 40, 42].

Статистические данные позволяют выделить следующие главнейшие типы.

1. Глинистые битуминозные сланцы, сопровождаемые сульфидами железа, молибдена, никеля, фосфатами и ванадатами (кольм, прибалтийские сланцы). Такого рода толщи являются типичными отложениями шельфа, возникающими в обширных проливах и заливах открытых морей, имеющих непосредственную связь с океаном.

2. Битуминозные карбонатные осадки с высоким содержанием ванадия. Подобные осадки характерны для закрытых бассейнов. Появление в них как урана, так и ванадия тесно связано с ранним эпигенезом и проявлениями позднейшей битуминизации.

3. Песчаники с растительными остатками, сульфидами меди, часто ассоциирующиеся с перекрывающими их карбонатными осадками, содержащими повышенное количество свинца (цехштейн Центральной Германии). Подобные толщи представляют собой терригенные отложения, накапливающиеся в прибрежных зонах, обогащенных органическим веществом.

4. Конгломераты с обилием органического вещества и терригенными остаточно-россыпными образованиями.

5. Фосфоритовые горизонты в доломитах и глинах, иногда представленные скоплениями рыбьих костей, характеризующихся высокими содержаниями циркония и редких земель. Подобные осадки обычно возникают на границе глубоководных и прибрежных фаций, сменяя карбонатные и глинистые осадки открытых морей по мере приближения к береговой зоне.

Нетрудно представить себе, что если бы мы попытались рассмотреть геологическую судьбу любой провинции, характеризовавшейся первоначальным накоплением осадков одного из рассмотренных типов, то все последующие эндогенные проявления такого региона должны были бы нести какие-то геохимические черты, обусловленные регенерацией вещества этих исходных осадочных скоплений.

Рассмотрим некоторые геохимические особенности эндогенных месторождений.

Нетрудно заметить, что целый ряд из них весьма близко напоминает по своему геохимическому облику вышеназванные типы урановых осадочных проявлений [43].

Действительно, в настоящее время широко известен ураново-молибденовый тип рудных залежей, иногда сопровождаемых свинцом.

Месторождения комплексного типа (в том числе так называемой пятиэлементной формации) весьма напоминают по своим минеральным ассоциациям рудоносные толщи цехштейна.

В ряде жильных и метасоматических месторождений отчетливо проявляется тесная парагенетическая ассоциация урана с ванадием и органическим углеродом.

Все большее значение приобретает фосфатно-циркониевый метасоматический тип урановых руд.

Если мы попытаемся сопоставить область распространения осадков, обогащенных ураном в подвижных геосинклинальных зонах, с областями

развития магматизма в тех же зонах, то убедимся, что развитию очередного интрузивного этапа, сопровождавшегося эндогенной урановой минерализацией, всегда предшествовало появление продуктивного горизонта осадков, отличавшегося повышенным содержанием урана.

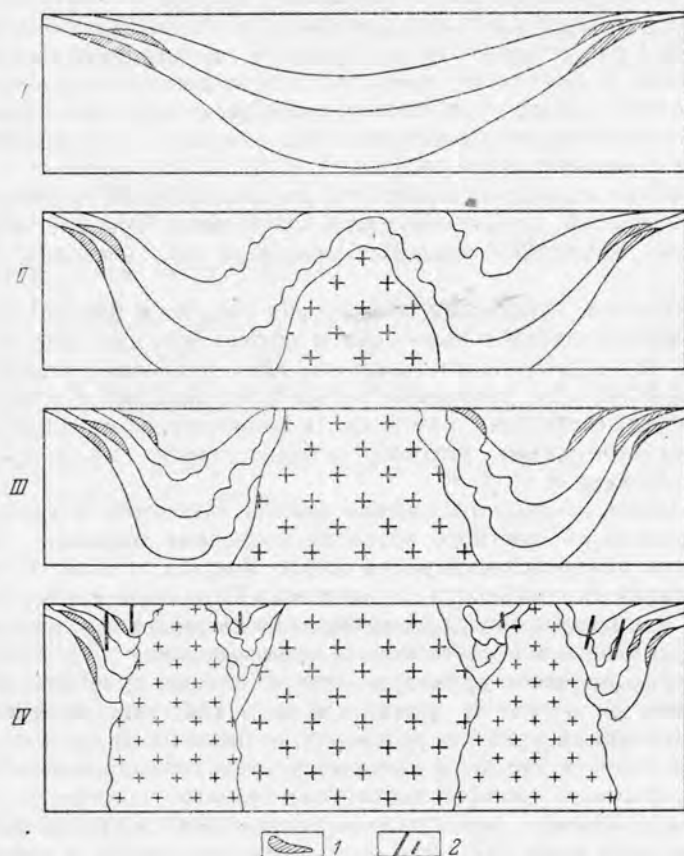


Рис. 1. Схема развития подвижной зоны (По В. В. Белоусову и Ю. А. Билибину) и место урановой минерализации в ней:

*I* — нисходящие движения, излияния основных магм. Накопление урана в осадках прибрежных зон (начальный этап); *II* — инверсия, восходящие движения, складчатость. Мощные гранитные интрузии. Области предполагаемого накопления урана в осадках еще магматизмом не захватываются (средний этап). *III* — консолидация складчатой зоны, зарождение передовых прогибов (поздний этап); *IV* — малые интрузии, пестрые по своему составу, развиваются в зонах предшествующего накопления ураноносных осадков (конечный этап); 1 — ураноносные осадки; 2 — эндогенные проявления урана

При этом на раннем этапе при явлениях инверсии центральной части геосинклинали, сопровождавшейся интрузивной деятельностью, области вулканизма и накопления обогащенных ураном осадков, тяготеющих к периферии бассейна, не совпадали (рис. 1). Этим, возможно, объясняется обычная «безрудность» интрузий ранних этапов. Зато при развитии интрузивной деятельности поздних этапов в области первоначальных передовых прогибов, т. е. как раз среди тех осадков, в которых возникали ранние концентрации урана и на которые накладывались позднее возникшие мульды с ураноносными горизонтами при размыве интрузии первого этапа, начинают возникать явно «ураноносные» интрузии, которым обычно при-

писывается происхождение находящихся в их ореоле урановых эндогенных месторождений [16, 49].

Нетрудно убедиться в том, что последнее заключение является крайне пллюзорным, путающим причину со следствием.

Именно пространственное совмещение области магматизма с ранее накопленной ураноносной толщей осадков, обусловленное закономерным тектоническим развитием подвижной зоны — геосинклинали, — привело, с одной стороны, к появлению интрузий с повышенным содержанием урана за счет ассимиляции ураноносных осадков, а с другой стороны, в результате эндогенного метаморфизма этих осадков — к появлению переложенных урановых залежей.

Классическим примером именно таких соотношений пресловутых «рудоносных» интрузий, предшествующих им древних ураноносных осадков и синхронных интрузиям жильных урановых тел, является провинция Колорадо.

Для названной провинции характерна широкая распространенность урановой минерализации в триасовых и юрских осадках. Многие исследователи [41, 42] обращали внимание на явно эпигенетический характер рудной минерализации, скопления которой подчинялись в отдельном случае не стратиграфическому контролю, а палеогеографическому рельефу, смене восстановительных условий окислительными на контакте пород различного состава и т. д.

Исследование изотопного состава свинца галенитов и урановых смолков и измерение абсолютного возраста последних показали, что значительная часть урановых минералов имеет возраст около 60 млн. лет, отвечая времени лярэмийского магматизма в Передовом хребте, окаймляющим плато. Эти первые определения послужили серьезным доводом в пользу гидротермального эпигенетического происхождения руд плато [43, 47]. Однако сопровождавшие урановую минерализацию галениты отличались свинцом явно радиогенного уранового происхождения, свидетельствуя о том, что источником урана в растворах должны были служить какие-то древние накопления урана, в которых успело генерироваться в результате радиоактивного распада достаточно большое количество радиогенного уранового свинца, захваченного рудоносными растворами, транспортированными сам уран [47]. Это подтверждалось также и высоким соотношением  $Pb^{207}/Pb^{206}$  в свинце галенитов, указывавшим на его происхождение из более древних урановых руд.

Исследования аналогичного характера руд Колорадо, проведенные позднее Миллером и Калпом [41], показали, что наряду с молодыми рудными проявлениями среди колорадских месторождений известны более древние образования, имеющие возраст 200—170 млн. лет, т. е. отвечающие началу мезозоя (табл. 1 и 2).

Авторами была достаточно осторожно высказана гипотеза, интерпретирующая полученные различия в возрасте рудных образований, сводящаяся к тому, что «возникновение урановых месторождений Колорадо можно рассматривать как локальную концентрацию урана из осадков, в которых уран был первоначально связан». Если этот процесс шел длительно и по существу идет до сегодняшнего дня, как об этом свидетельствуют найденные урановые смолки, возрастом 10 млн. лет, то происшедшая при этом попутная потеря радона объясняет высокие значения возраста, полученные по  $Pb^{207}/Pb^{206}$  для тех же образцов. Авторы справедливо отвергли мысль Стифа и Стерна [46] о возможности привноса из докембрийского фундамента плато как урана, так и сопутствующего ему радиогенного свинца, поскольку на столь больших расстояниях должно было бы происходить смещение радиогенного свинца с обыкновенным свинцом пород. Тем убедительнее выглядит предложенная ими концепция о регенерации урановой минерализации мезозойских осадков макс-

Таблица 1

**Определения возраста урановых минералов Колорадо**  
(по Миллеру и Каллу [41])

Место взятия образца	Значения возраста в млн. лет		
	$Pb^{206}/U^{238}$	$Pb^{207}/U^{235}$	$Pb^{207}/Pb^{206}$
Яззи 102 майн, Камерон, Аризона . . . . .	170±13	208±16	680±200
Ми Вида майн, Лисбон вэллэй . . . . .	190±9	200±10	390±50
Кейн крик майн, Моб, Юта . . . . .	53±2	55±4	175±50
Келике холь майн № 8, Темпл, Юта . . . . .	84±2	91±5	335±75
Северный рудник № 9, Темпл, Юта . . . . .	102±5	107±10	260±75
Корд майн, Лисбон вэллэй . . . . .	205±7	206±7	245±40
Орфан майн, Большой Каньон . . . . .	94±4	107±6	400±80
Ми Вида майн, Лисбон вэллэй . . . . .	185±5	208±6	470±60
Дивайд майн, Лисбон вэллэй . . . . .	85±4	96±6	415±40
Стандарт майн, Лисбон вэллэй . . . . .	112±7	115±7	215±40
Стандарт майн, Лисбон вэллэй . . . . .	294±20	295±20	320±40
Элис Толдно майн, Камерон, Аризона . . . . .	130±4	291±20	1400±200

Таблица 2

**Изотопный состав свинца галенитов Колорадо**

Место взятия образца	U/Pb	Изотопный состав			
		$Pb^{204}$	$Pb^{206}$	$Pb^{207}$	$Pb^{208}$
Дивайд майн, Лисбон вэллэй, Юта . . . . .	0,011	—	1,0	0,0610 ±0,0006	0,0176 ±0,0002
Стандарт майн, Лисбон вэллэй, Юта . . . . .	0,17	—	1,0	0,0663 ±0,0006	0,0365 ±0,0003
Лакки бой майн, Мэри-свэйл, Юта . . . . .	—	0,0535 ±0,0004	1,0	0,839 ±0,004	2,06 ±0,02

мум которой действительно совпадает по времени с лярामीйской фазой складчатости и магматизма, охватившей запад Северной Америки и обусловившей по существу возникновение рудных залежей Колорадо.

В настоящее время в нашем распоряжении имеются аналогичные примеры из отечественных исследований, убедительно доказывающие происхождение рудного вещества залежей не из синхронных им интрузий того же района, а главным образом из вмещающих эти месторождения осадочных и метаморфических пород. Остановимся на двух примерах.

В Центральной Азии известны магнетитовые метасоматические месторождения, сопровождаемые натровым метасоматозом, редкоземельно-ниобиевой и сульфидной минерализацией, распространенные в толще докембрия, происхождение которых ранее связывалось с варисским магматизмом, действительно интенсивно развитым в том же районе.

Месторождение представляет собой линзовидные тела магнетита, приуроченные к пологопадающему контакту карбонатных осадков и перекрывающих их сланцев и песчаников (рис. 2).

Рудное поле подверглось неравномерно проявившемуся галоидно-натровому метасоматозу. В результате карбонатные породы нижней свиты интенсивно замещены флюоритом, флогопитом, фтор-карбонатами и фосфатами редких земель. Магнетитовые залежи в лежащем своем боку замещены эгирином, флюоритом, в меньшей степени фтор-карбонатами

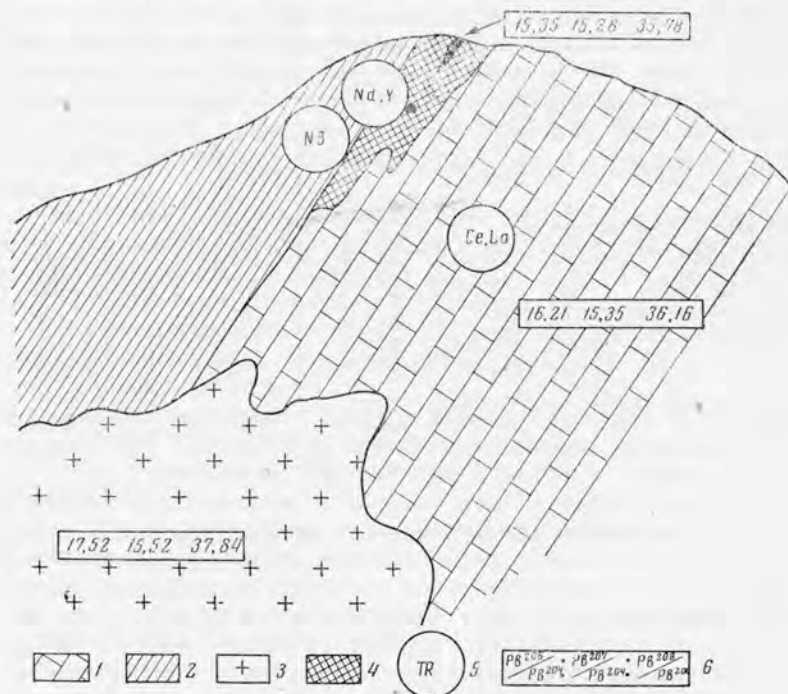


Рис. 2. Разрез через метасоматиты Центральной Азии

1 — карбонатные породы; 2 — сланцы, кварциты; 3 — граносиениты; 4 — магнетитовые тела; натровые метасоматиты; 5 — главный тип минерализации; 6 — изотопный состав свинца

редких земель, а в перекрывающих сланцах и песчаниках распространены альбит, эгирины и щелочные амфиболы. Ниобиевая минерализация, представленная главным образом эшнитом, тесно связана с натровым метасоматозом и проявилась преимущественно в кровле месторождения в магнетитовых телах и перекрывающих их сланцах.

В железорудных телах отмечаются также жильные выделения сульфидов, в том числе галенита.

В районе месторождения широко распространены интрузии варисского возраста, представленные диоритами, биотитовыми и плагиоклазовыми гранитами, распространенными среди сланцев и песчаников средней свиты, и граносиенитами, встречающимися исключительно среди карбонатных толщ нижней свиты, с которыми они имеют активные контакты.

Обычно в эвакоконтактах граносиенитов среди карбонатных толщ распространены магнезиальные метасоматиты с фторо-железо-редкоземельной минерализацией, характеризующиеся ассоциациями магнетита с клиногумитом, тремолита с флогопитом и шпинелью и флюорита с флогопитом, бритолином и апатитом.

Любопытно, что граносиениты распространены исключительно среди карбонатных толщ, по которым они явно селективно развиваются. В от-

личие от них приконтактовые изменения гранитоидов, прорывающих исключительно сланцево-кварцитовые породы, выражаются в окварцевании и мигматизации сланцев. Среди них полностью отсутствует редкоземельная минерализация.

Собственно эти-то наблюдения и послужили основанием для предположений о генетической связи оруденения с особой граносиенитовой магмой. Однако были известны факты, явно противоречившие этой точке зрения. Так например, среди верхних горизонтов карбонатных толщ в районе месторождения за пределами влияния интрузии систематически отмечались сидеритовые рудопроявления пластового типа, напомилавшие исходно-осадочное образование. Максимальные раздувы магнетитовых тел наиболее крупной залежи рассматриваемого месторождения оказались приуроченными к фациальному переходу карбонатных пород через пеструю сланцево-карбонатную пачку в основные эффузивы.

Вся карбонатная толща в пределах всего района на значительной территории отличалась повышенным содержанием редких земель (до 0,1%  $TR_2O_3$ ), причем того же состава индивидуальных редких земель (La, Ce, Nd), что и редкие земли в рудных месторождениях. В отличие от них гранитоиды района характеризовались необычно низким содержанием редких земель и практически отсутствием редкоземельных акцессорных минералов, за исключением сфена.

В распределении рудной минерализации в месторождении была установлена вертикальная зональность, определявшаяся просачиванием восходящих рудоносных растворов в значительной степени мобилизовавших рудные компоненты во вмещающих породах. В частности, отмечалось преимущественное накопление церия и лантана в фосфатах ранних генераций, занимавших более глубинное положение (в низах карбонатной толщи). Наиболее поздние проявления редких земель в верхнем структурном ярусе (в сланцах и кварцитах) отличались доминированием неодима и даже появлением иттрия, т. е. выносом из нижней продуктивной толщи наиболее подвижных при натровом метасоматозе редких земель. Соответственно натровый метасоматоз наиболее активно развивался при вступлении метасоматических растворов в железорудную толщу.

Характер распределения ниобиевых минералов в метасоматитах месторождения оказался также достаточно симптоматичным. Они концентрировались главным образом в висячем боку рудных залежей, не распространяясь по разрезу стратиграфически ниже магнетитово-эгриновых рудных тел и не появляясь в приконтактовых метасоматитах граносиенитов. Весьма возможно, что появление ниобия в метасоматитах было связано с метасоматической переработкой сланцево-кварцитовых пород верхней свиты, в которых особенно распространены содержащие ниобий минералы.

Таким образом, целый ряд наблюдений подсказывал мысль о том, что интенсивный региональный метасоматоз, возбужденный движением растворов магматического происхождения, привел к перераспределению огромной массы рудных компонентов, рассеянных во вмещающих толщах.

Существенные доказательства этого явления дали возрастные и изотопные исследования пород того же месторождения.

Было установлено, что абсолютный возраст вмещающих толщ варьирует от 1500 до 1800 млн. лет, в то время как возраст интрузий (как гранитоидов, так и граносиенитов) и метасоматитов варьирует в пределах 300—350 млн. лет. После этого были произведены измерения изотопного состава свинца, экстрагированного из карбонатных пород докембрийской толщи в нескольких участках района. Извлечение свинца из проб сопровождалось определениями содержания в них свинца, урана и тория. Аналогичным образом, были исследованы образцы микроклина из интрузий гранитоидов и граносиенитов и галенитов из сульфидной вкрапленности в магнетитах и из прожилков, секущих натровые метасоматиты (табл. 3).

Изотопный состав свинца минералов и пород метасоматитов Центральной Азии

Номер	Объект исследования	Изотопный состав свинца			Значения возраста в млн. лет по обыкновенному свинцу		
		$\frac{Pb^{206}}{Pb^{204}}$	$\frac{Pb^{207}}{Pb^{204}}$	$\frac{Pb^{208}}{Pb^{204}}$	$\frac{Pb^{206}}{Pb^{204}}$	$\frac{Pb^{208}}{Pb^{204}}$	принятое значение
1	Карбонатная порода . . . . .	16,14	15,39	36,23	1680	1350	1700±100
2	То же . . . . .	16,78	15,46	36,18	1600	1400	
3	» » . . . . .	16,08	15,31	36,07	1710	1420	
	Среднее: . . .	16,27	15,38	36,16			
4	Галенит из прожилков, секущих метасоматиты . . . . .	15,95	15,32	35,77	1780	1650	1650
5	То же . . . . .	15,92	15,24	35,78	1800	1650	
	Среднее: . . .	15,94	15,28	35,78			
6	Микроклин из гранитоидов . . .	17,48	15,47	37,73	880	500	Фактический возраст гранитоидов: 350±50
7	Микроклин из граноспелитов . .	17,57	15,57	37,95			
	Среднее: . . .	17,52	15,52	37,84			

Поскольку при выделении свинца из карбонатной породы незначительная терригенная часть ее не разлагалась, можно было полагать, что полученное определение характеризует свинец хемогенного происхождения. Это подтверждалось также и тем, что благодаря высокому отношению  $\frac{\text{свинец}}{\text{уран} + \text{торий}}$  в пробах, поправкой на прирост радиогенного свинца в карбонатах за счет незначительных концентраций в них урана и тория можно было пренебречь, так как она фактически укладывалась в ошибку эксперимента.

Полученные таким образом результаты поразительны. Они прежде всего свидетельствуют о действительно древнем возрасте вмещающей толщи, но самое главное они указывают практически на полную идентичность изотопного состава свинца вмещающих пород и рудных минералов (галенитов), возникших более чем 1 млрд. лет спустя.

Если принять во внимание, что изотопный состав свинца интрузий, полученный путем выделения свинца из полевых шпатов, отвечает обычному свинцу варисского времени, то станет ясно, что никакого влияния вышеуказанные интрузии на состав рудоносных растворов не оказывали. Магматический процесс выступал лишь в роли возбудителя движения по существу метаморфогенных растворов, источником рудного вещества которых служила сама вмещающая толща пород.

Более сложное взаимодействие различных источников рудного вещества может быть рассмотрено на примере Среднеазиатской рудной провинции.

Одним из старых больших вопросов рудообразования являлась проблема происхождения так называемых телетермальных полиметаллических месторождений [18].

В варисской металлогенической провинции Средней Азии (горное обрамление Ферганской долины) известны свинцовые месторождения нескольких типов, различающихся, как это было ранее принято, по температурам образования:

1) контактово-метасоматические, скарновые (Кансай, Алтын-Топкан, Гава);

2) мезотермальные жильного типа в эффузивах верхнего структурного яруса (Тары-Экан, Кан и Мансур);

3) телетермальные — пластовые в известняках верхнего девона и нижнего карбона, удаленные от каких-либо вероятных интрузивных источников (Сумсар, Акмашат, Нурата).

Однако в последние годы систематические открытия свинцовых рудопроявлений «телетермального» типа, приуроченных к определенным горизонтам и фациям, в различных районах Чаткала и Нуратинских гор заставили ряд геологов более критически отнестись к проблеме генезиса этих образований и встать на точку зрения возможности их исходно-осадочного происхождения [2, 19].

Так, в районе бассейна р. Сумсар, характеризующемся широким развитием осадков девонского и каменноугольного возраста, А. М. Лурье выделил продуктивные горизонты со свинцовой минерализацией осадочного генезиса. Гидротермальная переработка одного из таких пластов привела, по мнению А. М. Лурье, к появлению залежей Сумсарского месторождения. Накопление рассеянных концентраций свинца, достигающих первых сотых процента, сопровождаемых аналогичным повышением содержания в них меди, цинка и марганца, связано с двумя продуктивными горизонтами доломитов живетского возраста. Это время характеризовалось возникновением в Сумсарском районе мелководья и лагун, отделенных от Ферганского моря грядами островов. Присутствие среди этих горизонтов гипсоносных пропластков свидетельствовало о повышенной солености бассейна. Залегание отложений обоих продуктивных горизонтов на красноцветных континентальных осадках свидетельствовало об интенсивном и длительном выветривании предшествовавших толщ [19].

Характерно, что большинство выявленных в районе рудопроявлений было приурочено именно к этим горизонтам и не сопровождалось примесями таких элементов как Bi, Sn, Ga, In, характерных для месторождений Чаткальского хребта, возникших в непосредственной близости от синхронных им интрузий.

Поскольку в восточной части рассматриваемого района на участке, удаленном на десятки километров от выходов указанных продуктивных горизонтов, отмечались также типичные скарновые полиметаллические месторождения на контакте варисских интрузий и карбонатных толщ нижнего карбона (Гавасайское), нами были проведены сравнения изотопного состава свинца галенитов всех вышеназванных рудопроявлений (табл. 4). Они показали на существование в данном районе двух различных типов свинца. Один отличался удивительно постоянным изотопным составом и более низким содержанием радиогенных изотопов. Он был характерен для вкрапленников галенита и его рудопроявлений, приуроченных к продуктивным горизонтам осадочных толщ. Другой характеризовался заметно варьирующим изотопным составом свинца, при этом содержание радиогенных изотопов, как правило, оказывалось тем выше, чем ближе к герцинским интрузиям оказывались изученные рудопроявления, отличавшиеся явно эпигенетическим характером (рис. 3).

Весьма существенно, что оба типа свинца были обнаружены в пределах рудного поля одного и того же Гавасайского месторождения, что явно исключало единство их происхождения. При этом наблюдались аналогичные соотношения в распределении свинца с разным изотопным составом в галенитах различного геологического положения: во вкраплен-

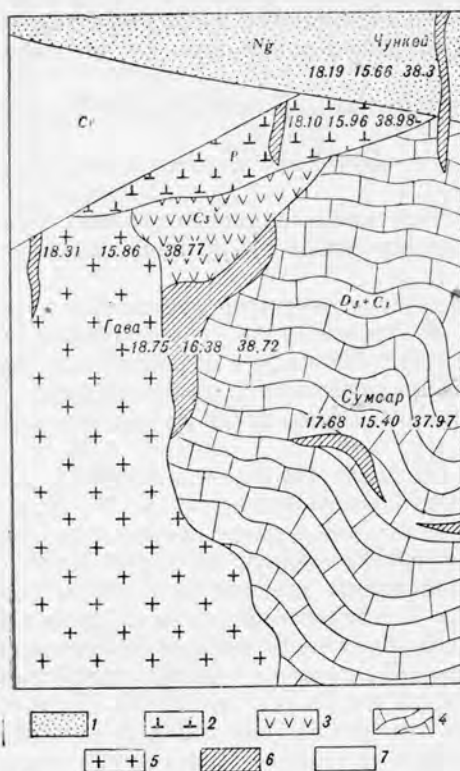


Рис. 3. Схема распределения свинцовых месторождений с различным изотопным составом свинца в типичном вертикальном разрезе Средней Азии:

1 — неогеновые отложения; 2 — эффузивы пермского возраста; 3 — отложения нижнего карбона; 4 — карбонатный комплекс верхнедевонских и нижнекарбонных отложений; 5 — гранитные интрузии; 6 — рудные залежи; 7 — меловые отложения. Данные изотопного состава нанесены в той же последовательности, что и на рис. 2

на одну изохрону в координатах 207/204 и 206/204.

никах в доломитовых толщах за пределами скарнов — свинец первого типа, а в жильных и скарновых телах — свинец второго типа.

Если рассматривать свинцы второго типа как свинец первого типа с добавкой радиогенного свинца неизвестного происхождения (как это нами было показано [39]), то последние будут характеризоваться соотношениями, приведенными в табл. 5. Эти данные указывают на нарастание роли ториевого свинца в рудопроявлениях, по мере приближения к интрузиям, при относительном постоянстве в нем отношения  $Pb^{207}/Pb^{206}$  (0,9), указывающем на одновременность происшедшей добавки.

Следовательно, свинец скарновых месторождений можно было рассматривать как свинец, в значительной мере мобилизованный из селективно ассимилировавшихся герцинскими интрузиями карбонатных толщ девона и карбона, с незначительной добавкой свинца радиогенного с гораздо большим содержанием ториевого свинца, возникшего за счет какого-то древнего субстрата, послужившего протоматериалом герцинских интрузий.

Действительно, как это явствует из рис. 4, свинцы самых различных рудопроявлений Сумсарского района довольно отчетливо (с учетом точности измерений изотопного состава!) укладываются

Таблица 4

Изотопный состав различных типов свинца Гава-Сумсарского района

Номер	Тип свинца	$\frac{Pb^{206}}{Pb^{204}}$	$\frac{Pb^{207}}{Pb^{204}}$	$\frac{Pb^{208}}{Pb^{204}}$
1	Вкрапленных и пластовых залежей в известняках $D_3 + C_1$	17,68	15,40	37,97
2	Скарновых залежей месторождения Гава . . . . .	18,75	16,38	38,72
3	Жильных тел в гранитоидах Кураминского типа . . . . .	18,31	15,86	38,77
4	Жильных тел в эффузивах пермского возраста . . . . .	18,10	15,96	38,98

более древних пород. При этом главная масса металла осаждалась «в локальных зонах» прибрежной части палеобассейнов (лагунах), синхронных фациям оолитовых и органогенных обломочных известняков открытого моря.

Этот пример помогает нам сделать очень важный вывод об унаследовании единожды заложенных металлогенических провинций.

Действительно, однажды возникнув в результате дифференциации вещества при осадкообразовании, осадочная рудная провинция, характеризующаяся определенными геохимическими ассоциациями элементов

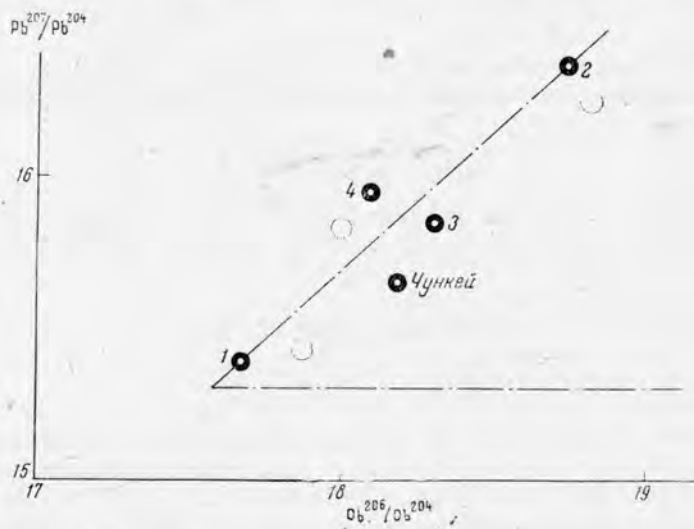


Рис. 4. Диаграмма изотопного состава свинца рудопроявлений Средней Азии

Номера на диаграмме отвечают номерам образцов [табл. 4

в отдельных горизонтах и фациях, в той или иной форме участвует в последующей геологической истории региона. В результате заложенная в такой провинции парагенетическая ассоциация элементов может оказаться целиком или частично «сквозной», т. е. сможет проследиваться в генерируемых в тех же толщах эндогенных месторождениях, либо отмечаться в осадках более юного возраста. При этом вполне вероятен дальнейший процесс концентрации рудного вещества при перемыве раз обогащенных им осадочных толщ.

Такого рода эффектом объясняется появление осадков, обогащенных ураном и радиогенным свинцом, в регионах, характеризовавшихся распространением древних ураноносных толщ и месторождений.

Рассмотренные три примера служат убедительной иллюстрацией ведущей роли осадочных комплексов в качестве поставщиков рудного вещества при рудообразовании. Зарождение рудной провинции начинается с осадочного цикла дифференциации вещества. Характер проявляющихся в осадках накоплений обусловлен, как уже ранее отмечалось, целым рядом особенностей геологического развития континента и предшествующего цикла седиментации.

Однако наряду с этим существует еще один немаловажный фактор, определяемый самой эволюцией земной коры в течение ее геологической истории.

Как это явствует из прилагаемой схемы эпох осадочного и эндогенного рудогенеза в докембрии, накопление рудоносных осадков, равно как и

самых осадочных толщ, на протяжении всей геологической истории земли протекало далеко неодинаково.

На представленной схеме (см. табл. 7), построенной по данным геохронологической шкалы докембрия, которая была составлена А. П. Виноградовым и мною [9], отчетливо выделяются серьезные различия в литологии осадков различного возраста по сравнению с древнейшим фундаментом.

Для древнейших толщ катархея и нижнего архея характерно появление кластических, зеленокаменных и железорудных толщ [48]. Среди них почти не распространены карбонатные осадки, либо осадки, обогащенные органическим углеродом. Даже если допустить, что под влиянием метаморфизма часть карбонатных осадков могла быть замещена породами типа скарноидов (диопсидово-гранатового состава), то и в этом случае попытка реконструировать первичный состав пород по находкам подобных минеральных ассоциаций в них привела бы к весьма ничтожным результатам.

Лишь с середины архея, приблизительно с 2000 млн. лет назад, составляющая карбонатных и органических осадков начинает возрастать. Происходит заметное вытеснение зеленокаменных и железорудных фаций, типичных для раннего архея и катархея.

А. П. Виноградовым и А. Б. Роновым [8] были приведены данные относительной распространенности глин, песков и карбонатов в платформенных и геосинклинальных осадках палео-мезозойского возраста. Ниже мы сопоставляем эти данные с относительной распространенностью тех же пород в криворожской толще, представляющей собой достаточно типичные осадки архейского времени (табл. 6).

Таблица 6

Относительная распространенность пород разного литологического состава в палеозое и докембрии (в %)

Регион, геологический возраст	Железистые осадки	Глины	Пески	Карбонатные осадки
Русская платформа, палеозой . . . . .	—	33	19,5	47,5
Геосинклиналь Большого Кавказа, палео-мезозой . . . . .	—	83	8	9
Геосинклиналь Криворожского бассейна, архей . . . . .	20	40	30	10*

\* Распространенность карбонатных осадков относится главным образом к верхней свите криворожской толщи. Из подсчета исключены зеленокаменные, первоначально эффузивные породы подстилающей свиты К<sub>0</sub>, возможно гораздо более древние, чем собственно криворожская серия.

Причины столь существенного изменения характера седиментации во времени весьма многообразны. К числу их могут быть отнесены следующие.

Одной из главных тектонических причин является рост платформ и соответствующее этому сокращение геосинклиналей, сопровождавшееся образованием чехла осадков на древнем фундаменте. В результате в цикле денудации и осадконакопления все больше вовлекался материал самих осадков чехла в ущерб гранитному материалу погребенного фундамента. Именно этим обстоятельством А. Б. Роновым, М. С. Михайловской и И. И. Солодковой<sup>1</sup> было объяснено постепенное падение с возрастом содержания калия в песках Русской платформы.

<sup>1</sup> См. статью этих авторов «Эволюция химического и минералогического состава песчаных пород», помещенную в настоящем сборнике.

Те же причины сокращения площадей подвижных зон земной коры привели на фоне общего роста скорости осадконакопления к заметному уменьшению масштабов эффузивной деятельности, характеризующей начальные и конечные этапы развития геосинклинали, и в связи с этим к заметному падению содержания железа и магния в составе осадков. Возможно, частично с этим связано также отмеченное А. П. Виноградовым и А. Б. Роновым [8] изменение карбонатов осадочных пород во времени, выразившееся в возрастании отношения  $Ca/Mg$  в более юные эпохи. Однако, как это было отмечено авторами, причина этой закономерности могла также заключаться в режиме углекислоты атмосферы, определяемом подвижным равновесием за счет эпизодически возраставшего притока углекислоты в атмосферу в эпохи вулканической деятельности и связывания углекислоты карбонатами [24].

Вероятно, именно в наиболее интенсивную магматическую эпоху истории Земли, — 1900—2000 млн. лет назад, — когда, за исключением небольших по площади архейских ядер, вся территория современных континентов представляла собой область активного вулканизма, состав атмосферы Земли должен был определяться огромным поступлением газовых эманаций и в первую очередь углекислоты. Это существенно сказалось в огромном, дотоле невиданном, развитии карбонатных осадков, количество которых нарастало по мере развития жизни, в течение синия, и, в особенности палео-мезо-кайнозоя.

Усиление последнего фактора, естественно, привело к прогрессирующему снижению концентрации углекислоты в атмосфере и к постепенному сокращению доломитообразования, происходящего при более высоких концентрациях углекислоты, чем те, которые сейчас наблюдаются в атмосфере [24].

С режимом углекислоты в атмосфере тесно связана также и проблема свободного кислорода, количество которого в древней атмосфере, вероятно, было значительно ниже, а временами сокращалось до минимума, обуславливая сравнительно легкую миграцию элементов в их закисной форме (железо) [28]. Позднее отмеченной нами даты 1900—2000 млн. лет, железистые осадки архейского типа уже не встречаются. Таким образом, эта эпоха служила исключительно важной вехой в истории Земли, знаменуя перелом в формировании биосферы, начало невиданно быстрого развития жизни. Именно с этого момента отмечается скачкообразно возрастающее накопление в осадках органического углерода и фосфора, систематическое появление древних кор выветривания, указывающих на заметно изменившиеся условия самого выветривания (активное участие кислорода атмосферы).

Полученные в последнее время А. Б. Роновым [23] данные о вероятной роли  $C_{org}$  в осадках Русской платформы являются прямым доказательством этой эволюции биосферы и ставят под сомнение предположение В. И. Вернадского о «неизменности биосферы в течение всего геологического времени, по крайней мере с археозоя» [6].

Перечисленные нами причины эволюции осадкообразования с глубокого докембрия до наших дней имели первопричиной крупные общепланетарные события тектонического характера, которые мы в данной работе не рассматриваем. Для нас важно одно из следствий этой закономерности, а именно, — что те же причины породили и существенные различия в денудации коренных пород, выносе из них рудных и рассеянных элементов и в последующей их концентрации при осадкообразовании в различные геологические эпохи.

Активное участие кислорода и углекислоты атмосферы при денудации горных пород и переносе рассеянных рудных компонентов, а углерода и фосфора — при седиментации, — играли решающую роль в возраставшем перераспределении рудного вещества. Весьма любопытно, что в этом перераспределении, судя по тем немногочисленным данным, которыми

50  $CO_2$  % (среднее)  
 40 карбонатн. осадки в 10° км.<sup>2</sup>  
 30  $MnO_2$  % в карбонатах  
 20  $U$  в 10° % в глинах  
 10  $P_2O_5$  % в карбонатах  
 0

Рис. 5.4. Диаграмма изменения содержания  $CO_2$ , марганца, фосфора, урана и распределенности карбонатов в осадках Русской платформы с возрастом (по данным А. П. Виноградова, А. Б. Ронова и др.).

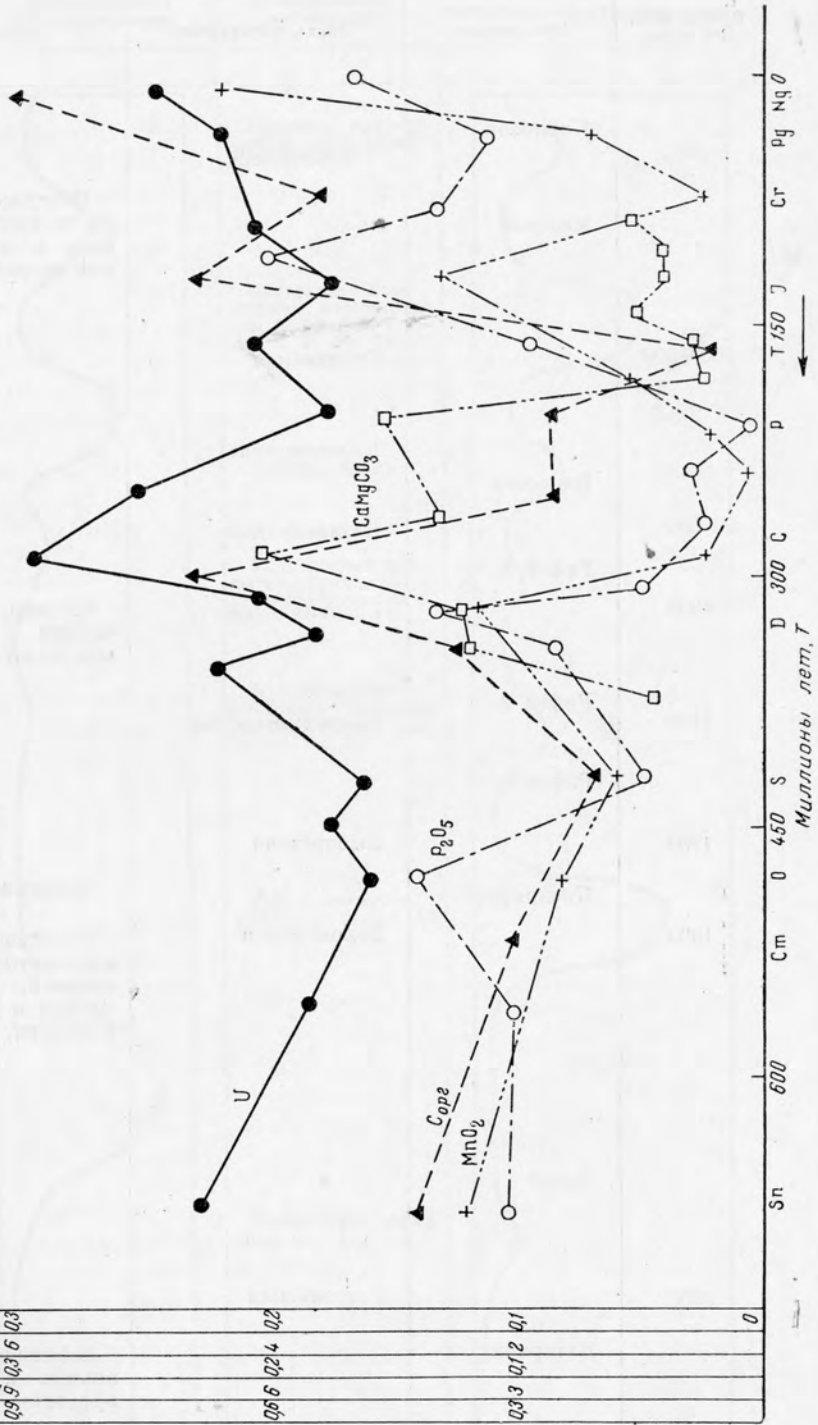


Схема эволюции осадкообразования и интенсивности

Время, млн. лет назад	Эра, период	Эпоха магматизма	Литология осадков
60	Кайнозой	Лярамийская	Пестрые, приближающиеся по составу к современным, обогащенные органикой осадки
	Мезозой		
200—300		Герцинская	
	Палеозой	Каледонская	
600		Катагинская	
	Рифей 3		
1000		Гренвилльская	Сланцы, карбонаты, песчаники с появляющимися остатками органики
	Рифей 2		
1400		Медвежьеозерская	
	Рифей 1		
1700		Выборгская	
	Предрифей?		Кластические осадки
1900		Беломорская	Кластические и ранние карбонатные осадки с органикой. Железорудные сланцы и кварциты. Конгломераты, аркозы
	Архей		
2700		Родезийская	
	Катархей		Кластические осадки. Основные и ультраосновные эффузивы
3400		Кольская	

## рудобразования в геологической истории Земли

Осадочные месторождения		Эндогенные месторождения	
геологические особенности	интенсивность рудообразования	геологические особенности	интенсивность рудообразования
Юрско-триасовые ураноносные толщи Колорадо, цехитейн Европы		Урановые месторождения Передового хребта, США	
Кембро-силурийские ураноносные битуминозные сланцы и фосфатные осадки		Центрально-Европейские месторождения U, Pb, Co, Ni, Bi, Ag, V, P, Zn, TR	
Древние коры выветривания, Fe-Mn-месторождения Китая; Бакальское, Урал		Катанга, U, Pb, Cu	
Ураноносные конгломераты Блайнд-ривер, Витватерсранд		Ураноносные пегматиты Гренвилля (Канада) Норвегии U, Mo	
		Месторождения Большого Медвежьего озера (Канада), U, Co, Ag, Ni	
		Канадские месторождения, U, Cu, Au	
	Родезийские пегматиты Au		

мы сейчас располагаем, активизировавшемся в эпохи магматизма и тектогенеза, наблюдались определенные ритмы и последовательность. Так например, на сводной схеме, составленной нами по данным А. П. Виноградова и А. Б. Ронова и др., наблюдается закономерное чередование эпох продуктивного осадконакопления марганца и фосфора в начальную и завершающую стадии тектонического цикла, а с другой стороны одновременного накопления  $S_{org}$  и урана в начале срединных этапов тектогенеза, характеризующихся затем интенсивной седиментацией карбонатов (рис. 5).

Вовлечение формирующихся под бным образом продуктивных толщ осадков в магматическое преобразование должно было бы, как и в приведенных нами ранее примерах, сопровождаться образованием рудных эндогенных залежей.

Действительно, если бы мы попытались сопоставить развитие рудоносных эндогенных эпох с эпохами осадконакопления, то могли бы убедиться в явной преемственности этих событий (табл. 7).

Накопление ураноносных осадочных конгломератов, обусловленных эпигерогеническими движениями, вызвавшими поднятие значительных территорий и длительное континентальное выветривание древних пород, претерпевших предварительную гранитизацию, падает главным образом на ранние эпохи архея (2700 млн. лет).

Появление крупнейших эндогенных урановых месторождений в докембрии связано, как правило, с концом архея (1900—2000 млн. лет) и, весьма часто, с региональным метаморфизмом именно ураноносных толщ нижнего архея.

В отличие от раннего докембрия, для позднего докембрия и особенно для палео-мезо-кайнозоя характерно нарастающее разнообразие и дифференциация рудных эндогенных залежей, геохимический состав которых непрерывно усложняется.

В период наиболее интенсивной «глобальной» магматической эпохи, охватившей всю планету 2000—1800 млн. лет назад, господствующим типом рудных залежей были месторождения урана, золота, изредка свинца, как правило обособленные друг от друга. Фактически месторождения таких элементов, как молибден, вольфрам, олово, медь, ртуть, подобного возраста нам не известны.

В последующий период относительного покоя — раннего протерозоя — рифея (1800—1000 млн. лет назад) происходит затухание как магматической деятельности, так и рудообразования. Лишь во вторую половину протерозоя — рифея (1000—600 млн. лет назад) и особенно в палеозое происходит резкое возрастание магматической и рудообразующей деятельности, развивающихся параллельно с накоплением сложнодифференцированных осадков биосферы. Среди них, особенно в эту эпоху, возникают толщи со значительным накоплением рудных элементов.

Отличительной чертой этих эпох оказывается появление эндогенных рудных месторождений сложного состава, генетические связи которых с предшествующими им во времени продуктивными осадочными горизонтами иногда великолепно ощущаются (Катанга) [10, 11].

Около 600 млн. лет назад впервые появляются комплексные свинцово-урановые месторождения, совершенно отсутствовавшие в раннем докембрии.

В чем же дело?

Чем вызвано такое кажущееся упрощение состава древнейших месторождений по сравнению с более юными, либо вообще их отсутствие в докембрии?

Одно время многие считали, что в глубоко эродированном фундаменте не могло сохраниться апикальных частей интрузий и сопровождающих их месторождений. Это и было ответом на поставленный вопрос. Но ответом

неубедительным. Можно привести достаточно большое число реликтов древних толщ с хорошо сохранившимися разрезами, относительно слабо метаморфизованных осадков (район бассейна р. Вороньей, центральная часть Кольского полуострова), в которых тем не менее рудопроявления отсутствуют [22].

Очевидно, речь идет об очень важной закономерности, вытекающей из сделанного нами ранее вывода о тесной взаимосвязи эндогенной рудной провинции с формированием предшествующей ей осадочной рудной провинции.

В древнем докембрии это главнейшее условие для возникновения рудных залежей — существование осадочных рудных провинций — отсутствовало. Развитие атмосферы, ограниченность органической жизни, преимущественно магматический состав пород денудировавшегося фундамента и при этом пород основного состава — все это не допускало столь сложной геохимической дифференциации вещества при осадкообразовании, которая могла бы приводить к возникновению продуктивных горизонтов различных элементов. Они возникли в более поздние эпохи.

Появление сложного и пестрого комплекса юных эндогенных месторождений в конечном итоге обусловлено эволюцией и усложнением жизнедеятельности организмов, приведших к дифференциации вещества при осадконакоплении и к возникновению за счет этих осадков эндогенных рудных залежей.

Невольно напрашивается естественный вывод, являющийся в какой-то степени продолжением идеи В. И. Вернадского, заключающийся в том, что диссимметрия в распределении вещества земной коры, в первую очередь выражающаяся в существовании рудных провинций, является унаследованным фактором — прямым следствием активной деятельности живого вещества планеты.

#### ВЫВОДЫ

1. Основным источником рудного вещества рудных залежей так называемого гидротермального типа являются не магматические расплавы, а осадочные и метаморфические породы.

2. Формирование рудной провинции начинается с накопления осадочной продуктивной толщи, характер которой определяется как геологической предисторией района, так и условиями седиментации.

3. Изотопные и геохимические исследования дают в ряде случаев прямые доказательства генетической связи вещества рудных залежей с вмещающими толщами.

4. В геологической истории Земли отмечается нарастающее во времени усложнение геохимического облика отдельных провинций, обусловленное в первую очередь изменяющимися условиями осадконакопления. Причины этого лежат в прогрессивном разрастании платформ и сокращении площадей подвижных зон, перекрывании древнего фундамента чехлом осадочных горных пород, эволюции атмосферы, прогрессирующей роли в дифференциации земного вещества живого и растительного мира планеты.

*Институт геохимии и аналитической химии  
им. В. И. Вернадского АН СССР*

#### Л и т е р а т у р а

1. Абдуллаев Х. М. Генетическая связь оруденения с гранитными интрузиями. Госгеолиздат, 1954.
2. Абрамович Е. Л. Литология средне- и верхнедевонских отложений и генетические особенности свинцовых месторождений в доломитах Калкан-Ата. Автореф. канд. дисс., Среднеаз. геол. упр., 1958.
3. Баранов В. И., Роинов А. Б., Кунашева К. Г. К геохимии рассеянного тория и урана в глинах и карбонатных породах Русской платформы. — Геохимия, 1956, № 3

4. Барт Т. Ф. В. Идеи о взаимоотношении осадочных и изверженных пород.— *Геохимия*, 1962, № 4.
5. Билиби Ю. А. Металлогенические провинции и металлогенические эпохи. Госгеолтехиздат, 1955.
6. Вернадский В. И. Избранные сочинения, т. I. Изд-во АН СССР, 1954.
7. Виноградов А. П. Химическая эволюция Земли. Первое чтение им. В. И. Вернадского. Изд-во АН СССР, 1959.
8. Виноградов А. П., Ронов А. Б. Состав осадочных пород Русской платформы в связи с историей ее тектонических движений.— *Геохимия*, 1956, № 6.
9. Виноградов А. П., Тугаринов А. И. Геохронология докембрия.— *Геохимия*, 1961, № 9.
10. Деррикс и Вас. Месторождение урана Шинколобве. Материалы Междунар. конф. по мирному использованию атомной энергии, т. VI. Геология урана и тория, 1955.
11. Домарев В. С. Геология урановых месторождений капиталистических стран. Госгеолтехиздат, 1956.
12. Ивантишин М. Н. Металлогения докембрийских щитов мира. В сб.: «Металлогения докембрийских щитов и древних подвижных зон», ч. 1. Изд-во АН УССР, 1960.
13. Клеппер М. Р., Уайнт Д. Г. Урановые провинции. В сб.: «Геология атомных сырьевых материалов». Атомиздат, 1956.
14. Комлев Л. В., Филиппов М. С., Давыдович С. И., Иванова К. С. К геохимии радиоактивных элементов в породах кировоградско-житомирского магматического комплекса Украины.— *Труды РИАН*, 1956, 7.
15. Краускопф К. Осадочные месторождения редких металлов. В сб.: «Проблемы рудных месторождений». Изд-во иностр. лит-ры, 1958.
16. Лабазин Г. С. Некоторые вопросы учения о региональной металлогении.— *Записки Всес. минер. об-ва*, 1962, ч. XVI, вып. 4.
17. Леонова Л. Л., Таусон Л. В. Распределение урана по минералам каледонских гранитоидов Сусамырского батолита.— *Геохимия*, 1958, № 7.
18. Лидгрен В. Минеральные месторождения, вып. I—III. Гос. научно-техн. горн. геол. нефт. изд-во, 1934—1935.
19. Лурье А. М. Особенности геологического строения и закономерности распределения свинцово-цинкового оруденения в районе Сумсарского месторождения. Автограф. канд. дисс. ГИН АН СССР, 1960.
20. Мак-Кельви В., Эверарт Д., Гаррелс Р. Происхождение урановых месторождений. В сб.: «Проблемы рудных месторождений». Изд-во иностр. лит-ры, 1958.
21. Неггли П. Магма и ее продукты. Госгеолтехиздат, 1946.
22. Полканов А. А., Герлинг Э. К. Геохронология докембрия Балтийского щита. Доклады сов. геологов на XXI сессии Междунар. Геол. конгр., проблема 3. Изд-во АН СССР, 1960.
23. Ронов А. Б. Органический углерод в осадочных породах.— *Геохимия*, 1958, № 5.
24. Ронов А. Б. К последокембрийской геохимической истории атмосферы и гидросферы.— *Геохимия*, 1959, № 5.
25. Ронов А. Б., Ермишкина А. И. Распределение марганца в осадочных породах.— *Геохимия*, 1959, № 3.
26. Ронов А. Б., Корзина Г. А. Фосфор в осадочных породах.— *Геохимия*, 1960, № 8.
27. Сапожников Д. Г. К теории прогноза осадочных рудных месторождений. Изд-во АН СССР, 1961.
28. Страхов Н. И. Железорудные фации и их аналоги в истории Земли.— *Труды Ин-та геол. наук АН СССР*, 1947, вып. 73.
29. Страхов Н. И. Основы теории литогенеза, т. I—II. Изд-во АН СССР, 1962.
30. Таусон Л. В. Геохимия редких элементов в гранитоидах. Изд-во АН СССР, 1961.
31. Тугаринов А. И. Эпохи минералообразования в докембрии.— *Изв. АН СССР, серия геол.*, 1956, № 9.
32. Тугаринов А. И. Изотопный состав свинца как один из возможных геохимических поисково-оценочных признаков. В сб.: «Геохимические поиски рудных месторождений в СССР». Госгеолтехиздат, 1957.
33. Тугаринов А. И., Зыков С. И. О генезисе полиметаллических месторождений Гава-Сумсарского района по данным изотопных исследований свинца.— *Бюлл. Комис. по определению абс. возраста геол. формации*, 1956, № 2.
34. Тюрнор Ф. С. Металлогенические провинции и эпохи.— Сб. «Проблемы рудных месторождений». Изд-во иностр. лит-ры, 1958.
35. Филиппов М. С., Комлев Л. В. Уран и торий в гранитоидах Среднего Приднепровья.— *Геохимия*, 1959, № 5.
36. Фишер Р. П. Урано-ванадиево-медное месторождение в районе плато Колорадо. В сб.: «Геология атомных сырьевых материалов». Атомиздат, 1956.

37. Шмудевич А. Д. Свинцово-цинковое оруденение в мезозойских отложениях Южного Узбекистана. Автореф. канд. дисс., САГУ, 1962.
38. Rarth T. F. W. Ideas on the interrelation between igneous and sedimentary rocks. Geol. Museum. Oslo, Norway, 1962.
39. Goodspeed G. E. Mineralization related to granitization.— *Econ. Geol.* 1952, 47.
40. Katayama, Nubuo. Genesis of uranium deposits in sedimentary rocks. XXII Sess. Internat. Geol. Congr. Copenhagen, 1960.
41. Miller D. S., Kulp J. L. Isotopic study of some Colo-plateau ores.— *Econ. Geol.* 1958, 53, N 8.
42. Nel L. T. The genetic problem of uraninite in the South African gold-bearing conglomerates. XXI Sess. Internat. Geol. Congr. Copenhagen, 1960.
43. Niniiger R. D., Everhardt D. L., Adler H. H., Kratchman J. The genesis of uranium deposits. XXI Sess. Internat. Geol. Congr. Copenhagen, 1960.
44. Skere A. C. The cosmic origin of metallogenetic provinces.— *Econ. Geol.* 1957, 52, N 3.
45. Spurr J. E. The ore magmas. N. Y., 1923.
46. Stieff L. R., Stern T. W. Original radiogenic lead, an additional correction for Pb/U and Pb/Pb age calculations.— *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 1954, 65, N 12.
47. Stieff L. R., Stern T. W., Milkey R. G. A preliminary determination of the age of some uranium ores of the Colorado Plateau by the Pb/U-method.— *US Geol. Surv.*, 1953, N 271.
48. Wilson Tuzo J. Origin of the earths crust.— *Nature*, 1957, 179.
49. Winogradov A. P., Tugarinov A. I., Zhirova V. V., Sykov S. I., Knorre K. G., Lebedev V. I. Über das Alter der granite und Erzvorkommen in Sachsen.— *Freiberger Forschungsh.*, 1959, H. 57.

А. А. Б е у с

**ГЕОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЯВЛЕНИЙ  
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПОСЛЕМАГМАТИЧЕСКОГО  
МЕТАСОМАТОЗА И РУДООБРАЗОВАНИЯ В ГРАНИТОИДАХ**

Изучение процессов высокотемпературного послемагматического метасоматоза в гранитоидах в последнее время приобрело особое значение в связи с открытием целого ряда ценных месторождений редких элементов, связанных с массивами метасоматически измененных гранитов. Простота минералогического состава парагенезисов метасоматически измененных гранитов в большинстве случаев позволяет произвести ориентировочный анализ хода метасоматической переработки первичной породы при помощи обычной треугольной диаграммы состав — парагенезис  $Al - K - Na$ . Однако в связи с тем, что конечные стадии метасоматического изменения гранитов характеризуются вполне подвижным поведением всех компонентов, в том числе и кремния, наиболее полный геохимический анализ явлений высокотемпературного послемагматического метасоматоза может быть произведен на тетраэдрической диаграмме состав — парагенезис  $Si - Al - K - Na$  (рис. 1, 2). Эта диаграмма, представляющая собою проекцию тетраэдра ABCD на плоскость одной из его граней, позволяет изобразить состав породы в виде фигуративной точки, положение которой внутри или на поверхности тетраэдра определяется соотношением компонентов A, B, C и D в составе породы. Составы, содержащие все четыре компонента, будут размещаться внутри тетраэдра; трехкомпонентные — на его гранях, двухкомпонентные — на ребрах тетраэдра.

Нанесение на тетраэдрическую диаграмму трехкомпонентного состава практически не отличается от метода нанесения трехкомпонентных составов в обычной треугольной диаграмме. Положение фигуративной точки, представляющей состав из четырех компонентов, внутри тетраэдра однозначно определяется пересечением трех плоскостей изосодержаний компонентов, параллельных соответствующим граням тетраэдра. Геометрически легко может быть показан простой способ нахождения проекции точки четырехкомпонентного состава внутри тетраэдра.

Возьмем, например, состав  $A_{60}B_{10}C_{20}D_{10}$ . Найдем на грани ABD тетраэдра проекцию точки пересечения следов плоскостей изосодержаний компонентов A и B (рис. 1, вспомогательная точка  $x$ ). Проекция линии пересечения этих плоскостей будет параллельна ребру DC тетраэдра. Отложив на этой линии отрезок, равный  $C_{20}$ , найдем искомую фигуративную точку M, являющуюся проекцией на плоскость ABC точки пересечения трех плоскостей изосодержаний компонентов A, B и C. Эта точка представляет четырехкомпонентный состав  $A_{60}B_{10}C_{20}D_{10}$ . При нанесении следует помнить, что размерность на ребрах AB, AC и BC, с одной стороны, и AD, BD и CD, с другой, — различна, поэтому масштаб отрезка «с» должен определяться по ребру CD.

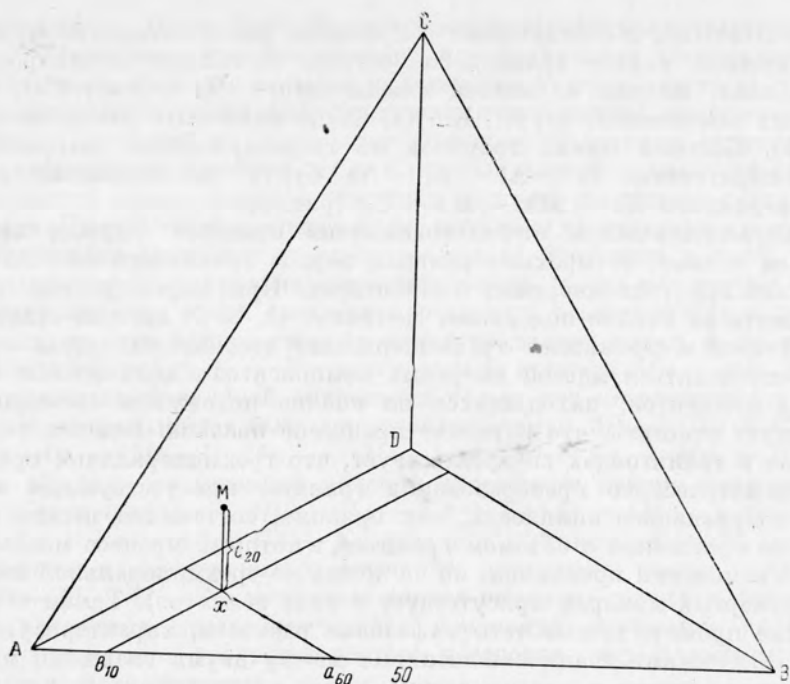


Рис. 1. Тетраэдрическая диаграмма состав — парагенезис (схема нанесения составов)

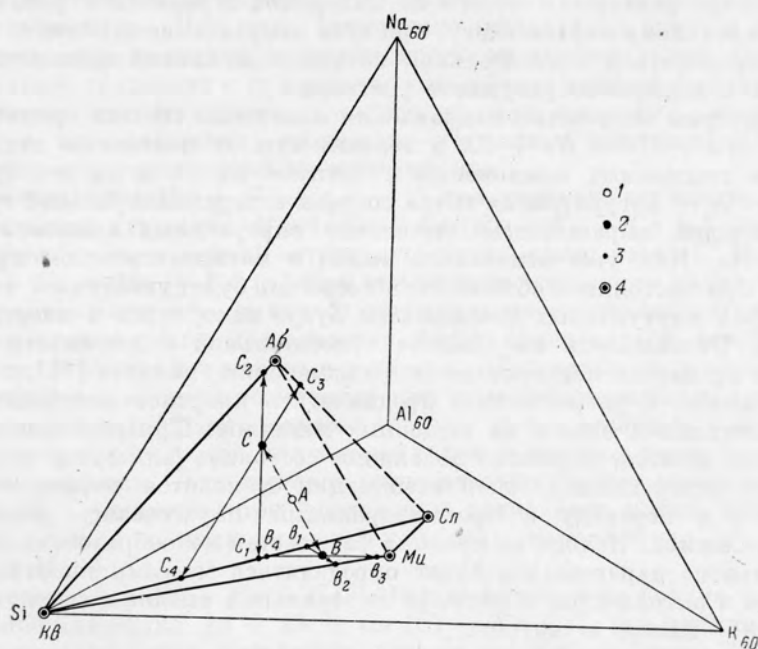


Рис. 2. Тетраэдрическая диаграмма состав — парагенезис (для метасоматически измененных гранитов бедных железом):

1 — проекция фигуративной точки четырехминерального состава гранита внутри четырехгранника  $Mu - Ab - Kfs - Sil$ ; 2 — проекция фигуративных точек состава трехминеральных ассоциаций на гранях четырехгранника; 3 — проекции фигуративных точек состава биминеральных ассоциаций на ребрах четырехгранника; 4 — проекции фигуративных точек породообразующих минералов на гранях тетраэдра

Как известно, в соответствии с правилом фаз в четырехминеральной магматической породе гранитного состава, состоящей из микроклина, плагиоклаза, кварца и светлой слюды ( $Mu + Pl + Ks + Cl$ ), число инертных компонентов Si, Al, K (Na, Ca) должно быть равно числу фаз ( $k_u = \Phi$ ). Составы таких гранитов на тетраэдрической диаграмме состав — парагенезис Si — Al — K — Na будут располагаться внутри четырехгранника  $Ks - Mu - Pl - Cl$  (рис. 2).

В метасоматическом инфильтрационном процессе, идущем при постоянном объеме, четырехминеральная порода гранитного состава будет устойчива при трех инертных компонентах. При переходе еще одного компонента во вполне подвижное состояние ( $k_u = 2$ ) система становится неустойчивой и стремится к трехминеральной ассоциации, состав которой будет определяться массой инертных компонентов и активностью в растворе компонентов, находящихся во вполне подвижном состоянии.

Следует отметить, что изучение процессов послемагматического метасоматоза в гранитоидах свидетельствует, что трехминеральные продукты послемагматического преобразования гранита, присутствующие в пределах интрузивного комплекса, как правило, составляют весьма малый объем по сравнению с объемом гранитов, в которых процесс метасоматического изменения проявился, но не дошел до трехминеральной ассоциации (четвертый минерал присутствует в виде реликтов). Таким образом, подобные промежуточные четырехфазовые разности, характеризующиеся метасоматическими взаимоотношениями между двумя главными минералами (микроклином и плагиоклазом), могут рассматриваться как неравновесные переходные ассоциации, образованные в условиях инертного поведения двух компонентов. Развитие такой неравновесной ассоциации в результате замещения одного из минералов стремится к устойчивому трехминеральному парагенезису, при этом направление изменения породы будет определяться относительной активностью вполне подвижных компонентов в минералообразующем растворе.

Рассмотрим возможные направления изменения состава гранитоидной породы  $Mu + Pl + Ks + Cl$  в зависимости от изменения активности наиболее подвижных компонентов гранита — калия и натрия (рис. 2).

Пусть  $A$  — фигуративная точка состава четырехминеральной гранитоидной породы, выражающая отношение виртуальных компонентов Si, Al, K, Na. Как уже отмечалось выше, в метасоматическом процессе, идущем при постоянном объеме, эта ассоциация будет устойчивой, если три из четырех виртуальных компонентов будут находиться в инертном состоянии. Основываясь на анализе относительной подвижности компонентов в процессах метасоматического изменения гранитов [11], в данном случае можно с уверенностью предполагать инертное поведение кремния, алюминия и одного из щелочных металлов. При переходе второго щелочного металла во вполне подвижное состояние (алюминий и кремний инертны) четырехминеральная ассоциация становится неравновесной и стремится к переходу в трехминеральный парагенезис, устойчивый в этих условиях. Исходя из правила фаз, состав новообразованного трехминерального парагенезиса будет определяться массами инертных компонентов и активностью в растворе виртуальных вполне подвижных компонентов — калия и натрия.

Обозначим фигуративную точку, представляющую состав трехминерального парагенезиса, образованного в процессе развития четырехминеральной ассоциации, индексом  $B$ . В отличие от точки  $A$ , расположенной внутри четырехгранника  $Mu - Pl - Cl - Ks$ , точка  $B$  будет располагаться на одной из его граней. Если химическому анализу будут подвергнуты переходные разности гранитов, в которых в различном количестве сохранились реликты неустойчивого четвертого минерала, то фигуративные точки этих переходных составов будут располагаться внутри много-

Как известно, в соответствии с правилом фаз в четырехминеральной магматической породе гранитного состава, состоящей из микроклина, плагиоклаза, кварца и светлой слюды ( $Mu + Pl + Ks + Cl$ ), число инертных компонентов Si, Al, K (Na, Ca) должно быть равно числу фаз ( $k_u = \Phi$ ). Составы таких гранитов на тетраэдрической диаграмме состав — парагенезис Si — Al — K — Na будут располагаться внутри четырехгранника  $Ks - Mu - Pl - Cl$  (рис. 2).

В метасоматическом инфильтрационном процессе, идущем при постоянном объеме, четырехминеральная порода гранитного состава будет устойчива при трех инертных компонентах. При переходе еще одного компонента во вполне подвижное состояние ( $k_u = 2$ ) система становится неустойчивой и стремится к трехминеральной ассоциации, состав которой будет определяться массой инертных компонентов и активностью в растворе компонентов, находящихся во вполне подвижном состоянии.

Следует отметить, что изучение процессов послемагматического метасоматоза в гранитоидах свидетельствует, что трехминеральные продукты послемагматического преобразования гранита, присутствующие в пределах интрузивного комплекса, как правило, составляют весьма малый объем по сравнению с объемом гранитов, в которых процесс метасоматического изменения проявился, но не дошел до трехминеральной ассоциации (четвертый минерал присутствует в виде реликтов). Таким образом, подобные промежуточные четырехфазовые разности, характеризующиеся метасоматическими взаимоотношениями между двумя главными минералами (микроклином и плагиоклазом), могут рассматриваться как неравновесные переходные ассоциации, образованные в условиях инертного поведения двух компонентов. Развитие такой неравновесной ассоциации в результате замещения одного из минералов стремится к устойчивому трехминеральному парагенезису, при этом направление изменения породы будет определяться относительной активностью вполне подвижных компонентов в минералообразующем растворе.

Рассмотрим возможные направления изменения состава гранитоидной породы  $Mu + Pl + Ks + Cl$  в зависимости от изменения активности наиболее подвижных компонентов гранита — калия и натрия (рис. 2).

Пусть  $A$  — фигуративная точка состава четырехминеральной гранитоидной породы, выражающая отношение виртуальных компонентов Si, Al, K, Na. Как уже отмечалось выше, в метасоматическом процессе, идущем при постоянном объеме, эта ассоциация будет устойчивой, если три из четырех виртуальных компонентов будут находиться в инертном состоянии. Основываясь на анализе относительной подвижности компонентов в процессах метасоматического изменения гранитов [11], в данном случае можно с уверенностью предполагать инертное поведение кремния, алюминия и одного из щелочных металлов. При переходе второго щелочного металла во вполне подвижное состояние (алюминий и кремний инертны) четырехминеральная ассоциация становится неравновесной и стремится к переходу в трехминеральный парагенезис, устойчивый в этих условиях. Исходя из правила фаз, состав новообразованного трехминерального парагенезиса будет определяться массами инертных компонентов и активностью в растворе виртуальных вполне подвижных компонентов — калия и натрия.

Обозначим фигуративную точку, представляющую состав трехминерального парагенезиса, образованного в процессе развития четырехминеральной ассоциации, индексом  $B$ . В отличие от точки  $A$ , расположенной внутри четырехгранника  $Mu - Pl - Cl - Ks$ , точка  $B$  будет располагаться на одной из его граней. Если химическому анализу будут подвергнуты переходные разности гранитов, в которых в различном количестве сохранились реликты неустойчивого четвертого минерала, то фигуративные точки этих переходных составов будут располагаться внутри много-

граница  $Mu - Pl - Cl - Ks$  между крайними фигуративными точками  $A$  и  $B$ . Учитывая, что направление преобразования четырехминеральной ассоциации в более простой парагенезис будет зависеть от преобладания активности вполне подвижных калия или натрия, нанесение промежуточных разностей на диаграмму позволит объективно судить о ходе метасоматического процесса, т. е. о преобладающей активности того или иного вполне подвижного компонента в растворе на данной стадии метасоматоза. Направление процесса будет отражено на диаграмме даже в случае отсутствия конечных (трехминеральных) продуктов данной стадии.

В зависимости от преобладания активности калия или натрия проекции фигуративных точек составов переходных разностей будут располагаться по ту или другую сторону от фигуративной точки  $A$  на прямой, параллельной ребру  $K - Na$  диаграммы и конноде  $Mu - Ab$ . В условиях повышенной валовой активности калия ряд метасоматического изменения породы может быть представлен схемой  $Mu_M + Pl + Cl + Ks$  (точка  $A$ )  $\rightarrow Mu_M + Mu_1 + (Pl_{rel}) + Cl + Ks \rightarrow Mu_1 + Cl + Ks$  (точка  $B$ ). При повышенной валовой активности натрия должно иметь место обратное явление  $Mu + Pl + Cl + Ks (A) \rightarrow (Mu_{rel}) + (Pl_{rel}) + Ab + Cl + Ks \rightarrow Ab + Cl + Ks$  (точка  $C$ ). Таким образом, характер расположения фигуративных точек на диаграмме состав — парагенезис  $Si - Al - K - Na$  позволяет делать вывод не только о фазовом составе продуктов метасоматического изменения изучаемой породы, но также о характере эволюции состава растворов, определяющем ход метасоматического процесса.

Рассмотрим возможный характер дальнейшего метасоматического преобразования трехминеральных ассоциаций  $Mu + Cl + Ks$  и  $Ab + Cl + Ks$  в зависимости от изменения активности вполне подвижных компонентов в растворе. При этом, естественно, необходимо иметь в виду, что стимулом, определяющим неустойчивость трехминеральной ассоциации и появление тенденции к ее превращению в более простой биминеральный парагенезис является переход одного из двух инертных компонентов (кремния или алюминия) во вполне подвижное состояние. При этом возможны следующие фазовые превращения.

В ассоциации  $Mu + Ks + Cl - 1$  при переходе во вполне подвижное состояние алюминия  $Mu + Ks + Cl (B) \rightarrow Ks + Cl (s_1)$  (активность алюминия увеличивается, активность калия уменьшается), или  $Mu + Cl + Ks \rightarrow Mu + Ks (s_2)$  (при увеличении активности калия и уменьшении активности алюминия); 2) при переходе во вполне подвижное состояние кремния ход метасоматоза будет определяться соотношением активностей калия и кремния в растворе. Как видно из диаграммы, качественный состав двух возможных при этом биминеральных ассоциаций аналогичен предыдущему случаю, однако количественные соотношения между кварцем и слюдой или микроклином и кварцем здесь будут существенно различны. Для составов, относительно бедных кремнием и обогащенных алюминием, при увеличении активности калия может произойти переход к микроклиново-слюдяному парагенезису  $Mu + Cl + Ks \rightarrow Mu + Cl$ .

В ассоциации  $Ab + Ks + Cl - 1$  при переходе во вполне подвижное состояние алюминия  $Ab + Ks + Cl (C) \rightarrow Ks + Cl (c_1)$  (активность алюминия увеличивается, активность натрия уменьшается) или  $Ab + Ks + Cl (c_1) \rightarrow Ab + Ks (c_2)$  (при уменьшении активности алюминия и увеличении активности натрия); 2) при переходе во вполне подвижное состояние кремния имеет место формирование подобных же парагенезисов, отличающихся от предыдущих количественными соотношениями слагающих их минералов. Для составов, отличающихся повышенным содержанием алюминия, увеличение активности натрия приведет к переходу в слюдяно-альбитовый парагенезис  $Ab + Ks + Cl \rightarrow Ab + Cl$ .

Дальнейшее развитие биминеральных парагенезисов зависит от перехода последнего инертного компонента во вполне подвижное состояние, при этом ход процесса, как показывает анализ фактического материала, определяется относительной активностью кремния и других вполне подвижных компонентов минералообразующего раствора. Преобладающая активность кремния в растворах в этих случаях приводит к формированию мономинеральной кварцевой зоны.

Рассмотренный выше пример развития высокотемпературного послемагматического изменения гранитов относится к самому простому случаю, когда общее число виртуальных компонентов, участвующих в составе породы, равно числу фаз. При этих условиях, как уже отмечалось выше, изменение фазового состава четырехминеральной породы в сторону формирования трехминерального парагенезиса начинается после перехода во вполне подвижное состояние второго виртуального компонента, т. е. при вполне подвижном поведении двух сильных оснований — калия и натрия. По-иному должен развиваться процесс в разностях гранитов, отличающихся повышенным содержанием железа, которое в этом случае играет роль виртуального инертного компонента. К числу таких разностей, в частности, относятся так называемые рибекитовые граниты. Рассмотрим на примере этой разновидности ход метасоматического изменения гранита по мере перехода компонентов из инертного во вполне подвижное состояние и изменения их активности в минералообразующих растворах. Ассоциация рибекитового гранита  $Mu - Ab - Kfs - Pl$  (виртуальные компоненты Si, Al, Fe, K, Na) для условий формирования, соответствующих изобарическому процессу ( $k_u = \Phi$ ) будет устойчива при подвижном состоянии одного из сильных оснований. В метасоматическом процессе, идущем с сохранением объема, подобная система будет устойчива при вполне подвижном поведении двух сильных оснований (калия и натрия) и инертном поведении алюминия, железа и кремния ( $\Phi = k_u + 1$ ). Таким образом, в отличие от ранее рассмотренного примера, начало метасоматического преобразования четырехминеральной ассоциации в данном случае будет стимулироваться лишь переходом во вполне подвижное состояние одного из перечисленных трех инертных компонентов — алюминия, кремния или железа. На рис. 3 представлены возможные пути развития четырехминеральной ассоциации  $Mu - Ab - Kfs - Pl$  в зависимости от преобладающей активности того или иного вполне подвижного компонента в растворе. При этом, исходя из имеющихся наблюдений, переход инертных компонентов во вполне подвижное состояние осуществляется в порядке алюминий — железо — кремний (табл. 2).

Естественно, что в природных процессах ход метасоматического преобразования породы, определяющийся переменной относительной активностью нескольких вполне подвижных компонентов, может быть более сложным. Однако анализ диаграммы состав — парагенезис Si — Al — K — Na, после нанесения составов исходных, промежуточных и конечных продуктов метасоматоза, позволяет в каждом конкретном случае объективно судить о преобладающей активности тех или иных компонентов на данной стадии преобразования породы, а вместе с тем и о факторах, стимулирующих развитие процесса.

Рассмотрим в качестве примера геохимические особенности метасоматически измененных гранитов Этыкинского массива в Восточном Забайкалье, детально изученного А. А. Ситниным. В строении массива участвует несколько метасоматических разновидностей гранитов амазонитово-альбитового состава, сложенных в основном мелкопластинчатым альбитом, микроклином (амазонитом) и кварцем. В значительном количестве в породе присутствуют литиево-железистые слюды. Все минералы, слагающие амазонитово-альбитовые граниты, характеризуются четкими метасоматическими взаимоотношениями и возникли в процессе

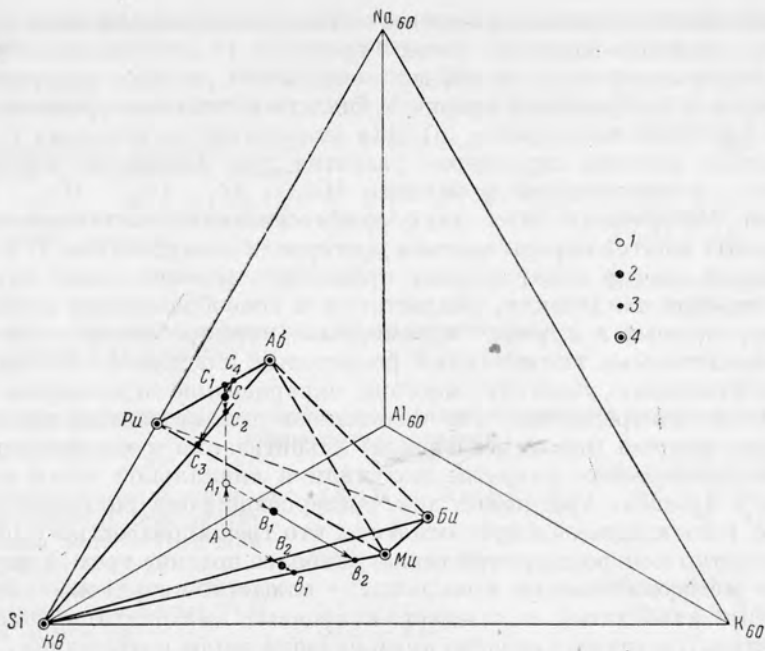


Рис. 3. Тетраэдрическая диаграмма состав — парагенезис (для метасоматически измененных гранитов, богатых железом):

1 — проекция фигуративных точек состава исходных четырехминеральных пород (А — биотитовый гранит, А<sub>1</sub> — рибекитовый гранит); 2 — проекции фигуративных точек состава трехминеральных ассоциаций на гранях четырехгранников Му — Аб — Ке — Би и Му — Аб — Ке — Пу; 3 — проекции фигуративных точек состава биминеральных ассоциаций на ребрах четырехгранников; 4 — проекции фигуративных точек состава породообразующих минералов на гранях и ребрах тетраэдра

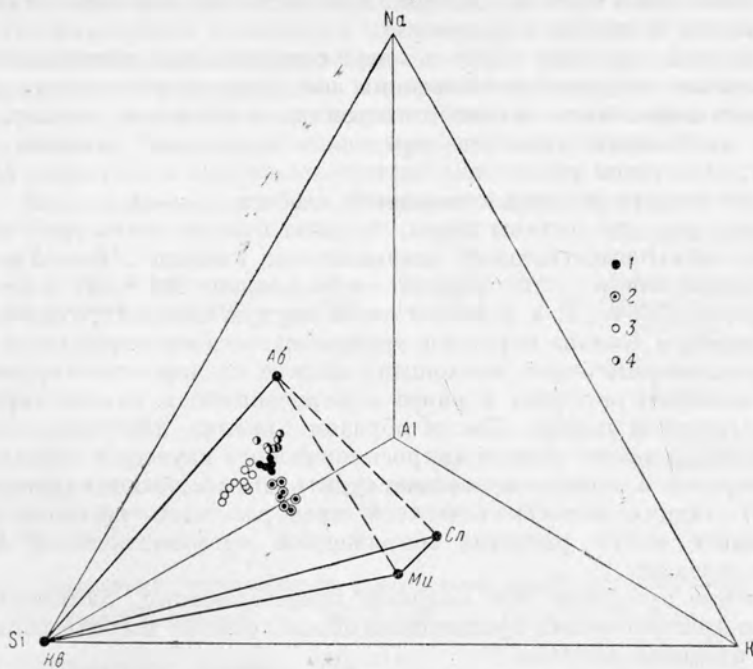


Рис. 4. Тетраэдрическая диаграмма состав — парагенезис для литионитово-амазонитово-альбитовых апогранитов Этыкинского массива (Забайкалье):

1 — литионитово-амазонитово-альбитовые граниты (апограниты) внутренних частей массива; 2 — то же, с интенсивным проявлением микроклинизации (амазонитизации); 3 — то же, окварцованные разности в зонах нарушения; 4 — то же разности с интенсивным проявлением поздней альбитизации

многостадийного послемагматического преобразования обычных биотитовых микроклиново-плагноклазовых гранитов (в метасоматических разностях пород внутренних частей массива обычны реликты олигоклаз-альбита, раннего микроклина, кварца и биотита первичного гранита).

Как уже отмечалось ранее [6], для амазонитово-альбитовых гранитов Этыкинского массива характерно развитие двух генераций микроклина и альбита, выделяющихся в порядке  $Mu_1 - Ab_1, Ab_2 - Mu_2$ . Между стадиями образования этих двух взаимосвязанных антагонистических пар полевых шпатов породы массива претерпели окварцевание. В основной массе пород стадия окварцевания проявилась незначительно и выразилась в перекристаллизации, разрастании и новообразовании зерен кварца, превращенных в крупные идиоморфные порфиробласты, переполненные пойкилитовыми включениями реликтовых пластинок альбита. Однако в нарушенных участках массива окварцевание проявилось вплоть до образования трещинных зон интенсивно окварцованных пород.

Стадии поздней (послегрейзеновой) альбитизации и микроклинизации наиболее интенсивное развитие получили в апикальной части массива, а также в пределах трещинных зон, претерпевших окварцевание и последующую топазизацию. Следует отметить, что трещиноватостью в пределах массива четко контролируются также наиболее поздние трех- и двухминеральные метасоматические комплексы — слюдисто-кварцевые альбититы (кварцевые альбититы) и слюдисто-кварцевые амазонититы (кварцевые амазонититы), а также кварцево-амазонитовые жилы и прожилки.

Анализ особенностей состава метасоматической серии пород, слагающих Этыкинский массив, на диаграмме состав — парагенезис  $Si - Al - K - Na$  (рис. 4) позволяет сделать следующие выводы.

1. Изменение состава основной массы пород, слагающих массив амазонитово-альбитовых гранитов, выражающееся в различных участках массива в замещении микроклина альбитом (альбитизация) или альбита микроклином (микроклинизация) протекало в условиях инертного поведения алюминия и кремния и определялось только относительной активностью калия и натрия в растворах.

2. Изменение состава пород в зонах окварцевания происходило в условиях вполне подвижного поведения всех компонентов и определялось в основном изменением активности кремния и натрия в растворах. Увеличение активности кремния определяло замещение полевых шпатов кварцем; следствием увеличения активности натрия в растворах являлось замещение кварца поздней генерацией альбита.

Характерно, что составы пород, представляющих ветвь грейзенизации (окварцевания), вытягиваются параллельно конноде  $Ab - Ks$ , однако фигуративные точки составов лежат не на конноде  $Ab - Ks$  и не на плоскости  $Ks - Ab - Sl$ , а располагаются внутри четырехгранника. В минералогическом составе пород зон трещиноватости это отражается в появлении поздней генерации амазонита, мелкие свежие идиоморфные кристаллы которого рассеяны в ранее окварцеванной и альбитизированной метасоматической породе. Таким образом, анализ диаграммы состав — парагенезис, а также данные микроскопического изучения взаимоотношений минералов в шлифах позволяют судить, что на поздних (после окварцевания) стадиях метасоматического преобразования гранитов (апогранитов) имеет место развитие сопряженной метасоматической колонки микроклинизации.

Конечные продукты этой колонки, представленные биминеральными кварцево-амазонитовыми трещинными обособлениями широко распространены в пределах массива.

Если мы нанесем на тетраэдрическую диаграмму составы разностей метасоматически измененных гранитов рибекито-альбитового состава, то также увидим две линии эволюции этих пород, получающие развитие

**Метасоматическая колонка амазонитово-альбитовых апогранитов Этыкинского массива**

Биотитовый гранит . . . . .	$Pl + Mu + Kfs + Cl$	Инертны Si, Al, K, Na.
Амазонитово-альбитовый апогранит	$Ab + (Mu_{rel}) + Kfs + Cl$	Инертны Si, Al; $a$ (активность) $Na > a K$ То же
Слюдяно-кварцевый альбитит (трещинный метасоматический комплекс) . . . . .	$Ab + Kfs + Cl$	Инертен Si; $a Na > <a Al > a K$
Кварцевый альбитит (трещинный метасоматическ. комплекс) . . . . .	$Ab + Kfs$	Все компоненты вполне подвижны
Альбитит (на фронте обогащения перемещенным Na) $a Na > a Si$ .	$Ab$	
	Зоны окварцевания $a Si > a Na$ .	

**Колонка сопряженного отложения на фронте обогащения перемещенным компонентом — калием**

Амазонитово-альбитовый апогранит	$(Ab_{rel}) + Mu_1 + Kfs + Cl$	Инертны Si, Al; $a K > a Na$ » »
Слюдяно-кварцевый амазонитит (трещинный метасоматический комплекс) . . . . .	$Mu_1 + Kfs + Cl$	
Кварцевый амазонитит, кварцево-амазонитовые трещинные тела (жилы и прожилки) . . . . .	$Mu_1 + Kfs$	Инертен Si, $a K > a Al > a Na$

в пределах каждого из известных массивов рибекито-альбитовых гранитов. Однако, в отличие от предыдущего примера, составы промежуточных разновидностей, представляющие основную линию развития рибекито-альбитовых гранитов, вытягиваются параллельно ребру Al — Na тетраэдрической диаграммы (рис. 5), что свидетельствует о вполне подвижном поведении алюминия на этой достаточно ранней стадии метасоматоза. Во всех случаях очень четко выражена также более поздняя линия развития, характеризующаяся вполне подвижным поведением всех компонентов в условиях преобладающей активности кремния (фигуративные точки составов вытягиваются параллельно ребру Si — Al тетраэдра). Как и в предыдущем примере, биминеральные и мономинеральные конечные продукты метасоматоза приурочены к трещинам в рибекито-альбитовом граните и, в общем, слагают ничтожный объем измененного гранита.

**Метасоматическая колонка рибекито-альбитовых апогранитов**

Биотитовый гранит . . . . .	$Mu + Pl + Kfs + Bu$	Инертны Si, Fe, Al, (Na, Ca)
Биотитово-альбитовый апогранит . . . . .	$Mu + Ab + Kfs + Bu$	Инертны Si, Fe, Al
Рибекито-альбитовый апогранит . . . . .	$(Mu_{rel}) + Ab + Kfs + Pu$	Инертны Si, Fe; $a$ (активность) $Na > > a Al > a K$ Инертен Si; $a Al > > a Fe$
Альбитит на фронте обогащения перемещенным натрием $a Na > a Si$	$Ab$	
	Зоны окварцевания $a Si > a Al > a Na$	Все компоненты вполне подвижны

**Колонка сопряженного отложения на фронте обогащения перемещенным калием**

Рибекито-альбитовый апогранит . . . . .	$Mu + (Ab_{rel}) + Kfs + Pu$	Инертны Si, Fe; $a K > a Na$
Кварцево-микроклиновые трещинные метасоматиты . . . . .	$Mu + Kfs$	Инертен Si; $a Al > a Fe$
Микроклиниты . . . . .	$Mu$	Все компоненты вполне подвижны

При этом следует отметить, что большинство продуктов поздних стадий метасоматического изменения гранита в связи с весьма неравномерной трещиноватостью, характерной для этого типа пород, представлены переходными разностями, трехминерального или даже четырехминерального состава (с большим количеством реликтов неустойчивых фаз).

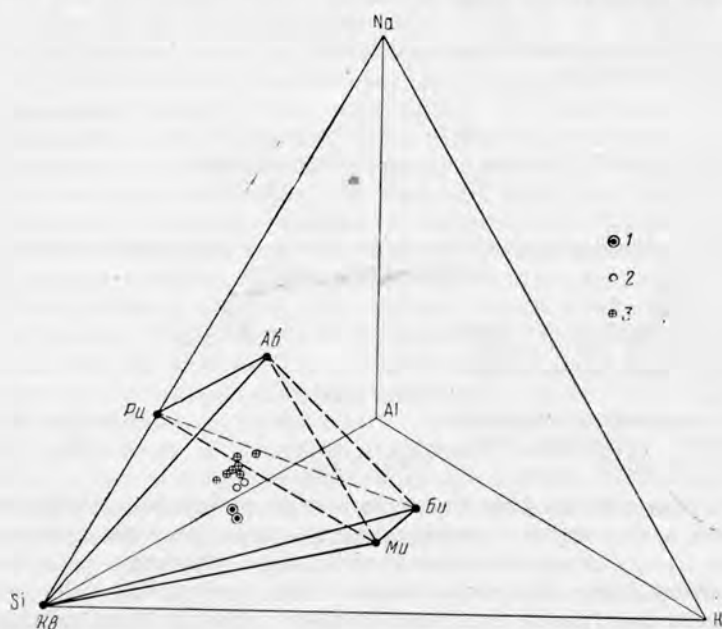


Рис. 5. Тетраэдрическая диаграмма состав — парагенезис для рибекитово-альбитовых апогранитов массива Улуг-Танзек, по данным Э. А. Северова:

1 — биотитовый гранит; 2 — рибекитово-альбитовый гранит (апогранит) с реликтовым биотитом; 3 — рибекитово-альбитовые граниты (апограниты)

На рис. 6 представлено положение на тетраэдрической диаграмме состав — парагенезис Si — Al — K — Na составов трещинных грейзеновых образований с преобладанием зон выноса и вмещающих их гранитов. Как известно, грейзены подобного типа обычно образуют с гранитами достаточно резкие переходы, выражающиеся в существенном изменении минерального и химического состава гранита на коротком расстоянии, измеряемом первыми десятками, а иногда и единицами сантиметров.

Петрографически этот процесс описан в ряде специальных исследований, в частности, в одной из последних работ А. Д. Каленова [10]. Особенности поведения в рассматриваемом процессе порообразующих и редких элементов были ранее освещены автором [3].

На диаграмме четко проявляется однообразие развития процесса околотрецинного преобразования гранитов в слюдяно-кварцевые и кварцевые грейзены. В разрезах 6—9 и 10—15 (Центральный Казахстан, Акчатау), судя по положению фигуративных точек, представляющих различную степень изменения гранита, выделяется стадия грейзенизации гранита, характеризующаяся преобладающей активностью алюминия в растворе (кремний инертен). Продукты этой стадии представлены грейзенизированными разностями гранитов, переходными к слюдяно-кварцевому грейзену. Последующее преобразование гранита происходило в условиях подвижности всех компонентов при преобладающей активности кремния в растворах. Положение фигуративных точек состава промежуточных продуктов грейзенизации гранитов для разрезов 2—5 (Забайкалье, Шерловая гора) и 16—18 (Внутренняя Монголия) позволяет

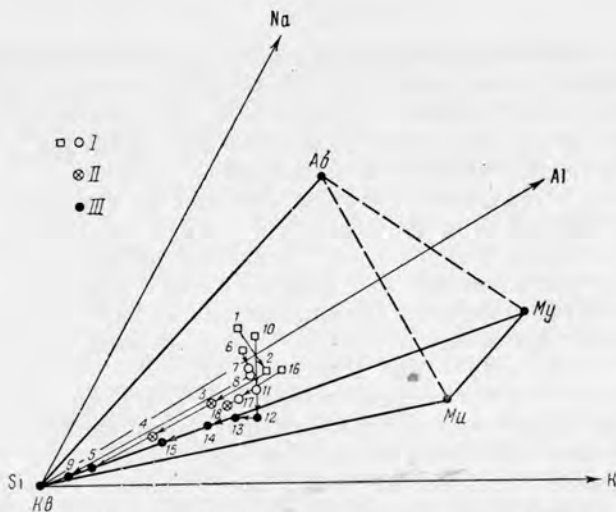


Рис. 6. Тетраэдрическая диаграмма состав — парагенезис (проекция на плоскость Si — Na — K). Грейзены с преобладанием зон выноса.

Знаками обозначены проекции фигуративных точек, расположенных: I — внутри многогранника  $K\theta - Mu - Ab - Mu - (Ton)$ ; II — на плоскости  $Mu - Ab - K\theta$ ; III — на гранях и ребрах тетраэдра Si — Na — K — Al.

1—5 — Шерловая гора (Вост. Забайкалье), Золотой Отрог: 1 — гранит порфировидный вдали от грейзенового тела, 2 — гранит-порфир, вмещающий грейзеновое тело (средняя проба в 3 м от контакта с грейзеном), 3 — слюдяно-кварцевый грейзен (внешняя зона), 4 — то же (промежуточная зона), 5 — кварцевый грейзен (центральная зона); 6—9 — Акчатау (Центральный Казахстан): 6 — гранит, вмещающий грейзеновое тело (в 2 м от контакта с грейзеном), 7 — грейзенизированный гранит в 30 см от контакта с грейзеном, 8 — то же, в 10 см от контакта с грейзеном, 9 — кварцевый грейзен; 10—15 Акчатау: 10 — гранит, вмещающий грейзеновое тело (в 1 м от контакта), 11 — грейзенизированный гранит; 12, 13, 14, 15 — слюдяно-кварцевый грейзен; 16 — Внутренняя Монголия (г. Барун-Цогто). По А. Д. Калену [10]: 16 — гранит, 17 — грейзенизированный гранит, 18 — грейзен мусковито-кварцевый

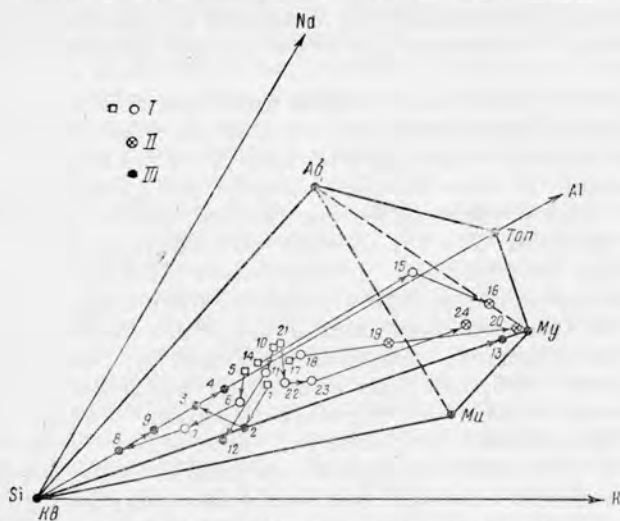


Рис. 7. Тетраэдрическая диаграмма состав — парагенезис (проекция на плоскость Si—Na—K). Грейзены с преобладанием зон переотложения: I, II, III см на рис. 6.

1—4 — Шерловая гора (Вост. Забайкалье), участок Новиковской копи: 1 — гранит-порфир, 2 — мусковитово-кварцевый грейзен, 3, 4 — топазово-кварцевый грейзен; 5—9 — Кызылтау (Центральный Казахстан): 5 — гранит в 3-х м от грейзена, 6 — слюдяно-кварцевый грейзен (внешняя зона), 7 — слюдяно-топазово-кварцевый грейзен (промежуточная зона), 8 — топазово-кварцевый грейзен (промежуточная зона), 9 — то же, (центральная зона); 10—13 Антонова гора (Вост. Забайкалье): 10 — гранит слабо измененный, 11 — гранит грейзенизированный (средняя проба), 12 — мусковитово-кварцевый грейзен, 13 — мусковитовый грейзен; 14—20 — Джидда (Забайкалье): 14 — кварцевый диорит, 15 — альбитово-флюоритово-слюдяной грейзен, 16 — слюдяной грейзен; 17 — гранит-порфир (альбитизированный); 18 — гранит-порфир (грейзенизированный), 19 — кварцево-альбитово-слюдяной грейзен, 20 — слюдяной грейзен; 21—24 — Внутренняя Монголия: 21 — гранит, 22 — грейзенизированный гранит, 23 — грейзен кварцево-мусковитовый, 24 — грейзен мусковитовый

судить, что процесс формирования грейзена с самого начала шел при вполне подвижном поведении всех компонентов и определялся преобладающей активностью кремния в растворах, поступавших в трещины.

По-иному идет процесс при образовании тех грейзенов, в которых преобладающее развитие имеют не зоны выноса, а зоны переотложения (кварцево-топазовая, топазовая, кварцево-слюдяная, слюдяная). При этом на диаграмму состав — парагенезис необходимо нанести топаз (рис. 7), являющийся важным компонентом грейзенов рассматриваемой группы. В результате усложненный многогранник составов  $Mu - Ab - Kc - Sl - Top$  может рассматриваться как система из двух четырехгранников, представляющий взаимноисключающие парагенезисы  $Mu - Ab - Kc - Sl$  и  $Top - Ab - Kc - Sl$ . Плоскость  $Ab - Kc - Sl$  является общей, т. е. парагенезис такого состава может явиться продуктом одностадийного развития обеих четырехминеральных ассоциаций.

Для грейзенов кварцево-топазового состава (разрезы 1—4 и 5—9), в качестве примера которых на рис. 7 представлены кварцево-топазовые грейзены Шерловой горы (Забайкалье) и Кызылтау (Центральный Казахстан), ранняя стадия формирования, как и в ранее рассмотренном случае характеризуется вполне подвижным поведением всех компонентов в условиях преобладающей активности кремния. Следующая стадия развития грейзенов этой группы отличается резким увеличением активности алюминия в растворе, что выражается в появлении топаза, замещающего слюду и кварц в слюдяно-кварцевой грейзеновой ассоциации. Конечным продуктом преобразования гранита в данном случае обычно является биминеральный топазово-кварцевый грейзен, развивающийся в сторону увеличения топаза в метасоматической ассоциации. В некоторых случаях процесс доходит до образования мономинерального топазового грейзена. Таким образом, исходя из анализа диаграммы можно сделать вполне определенный вывод, что формирование топазосодержащих грейзенов, идущее в условиях полной подвижности всех компонентов, *определяется повышением активности алюминия в грейзенизирующих растворах по сравнению с кремнием при весьма низкой активности сильных оснований.*

Иной характер развития процесса имеет место, если в стадию, следующую за стадией выщелачивания, в растворах увеличивается активность не только алюминия, но и калия (разрез 11—13, Антонова Гора, Восточное Забайкалье). В этом случае развитие ассоциации идет по конноде  $Kc - Sl$  в сторону увеличения количества слюды (слюдяной грейзен). Любопытны разрезы 14—16, 17—20, 21—24 (слюдяные грейзены из района Джиды, Прибайкалье и Внутренней Монголии). Развитие этих грейзенов на передовом фронте замещения происходило в условиях преобладающей активности алюминия в растворах (образование кварцево-полевошпатово-слюдяной, кварцево-слюдяной и полевошпатово-слюдяной ассоциаций). Образование конечного продукта рассматриваемого метасоматического ряда — слюдяного грейзена — *является следствием увеличения активности в растворах щелочного компонента — калия.* Формирование топазовых и слюдяных грейзенов, также идущее в условиях полной подвижности всех компонентов, во всех случаях характеризуется прогрессирующим уменьшением активности кремния в растворах.

Следует также отметить, что при образовании грейзенов в породах, не претерпевших предварительно альбитизации и не обогащенных первичным плагиоклазом, процесс грейзенизации идет в условиях весьма низкой активности натрия в растворах. Последнее позволяет рассматривать грейзенизирующие растворы как остаточные наиболее кислые отщепления, мигрировавшие по трещинам в вышележащие горизонты после альбитизации гранитов. Конкретные примеры, подтверждающие подобный вывод, известны в ряде районов Казахстана (Нура-Талды, Кара-Оба

и др.), Забайкалья (Этыка, Антонова гора и др.), Южного Китая (Пэн-Си-Шань и др.) и т. д., где процессы интенсивной альбитизации гранитов во времени сменяются явлениями грейзенизации в трещинных зонах, связанных с массивом альбитизированных гранитов. Таким образом, пониженная активность натрия в грейзенизирующих растворах может явиться следствием низкой валовой концентрации этого элемента, сброшенного из растворов в более раннюю стадию альбитизации гранитов.

Если грейзенизация развивается в трещинах пород, обогащенных натрием, то на передовом фронте метасоматоза в растворе, как правило, имеет место увеличение активности натрия, что выражается в развитии альбитизации. Далее процесс идет, как и в предыдущих случаях, в направлении увеличения активности калия в растворе. Конечным результатом в данном случае является формирование альбитово-слюдяного и слюдяного грейзенов. Анализ различных типов околотрещинной грейзенизации в гранитоидах на диаграмме состав — парагенезис  $Si - Al - K - Na$  позволяет сделать вполне определенный вывод, что процесс грейзенизации развивается в условиях вполне подвижного поведения всех компонентов. При этом направление процесса всецело определяется преобладающей активностью в растворе одного из четырех виртуальных компонентов (K, Na, Al, Si) на данной стадии процесса.

Таким образом, геохимический анализ парагенетических ассоциаций метасоматически измененных гранитов позволяет сделать вывод о закономерном изменении активности компонентов в растворах, производящих метасоматическое преобразование гранитоидов. Постараемся проанализировать факторы, определяющие эту закономерность и соответственно ход метасоматического процесса в каждом конкретном случае.

Как было показано Д. С. Коржинским [12], активность оснований разной силы в растворах зависит от режима кислотности — щелочности последних. Увеличение кислотности растворов в общем случае вызывает увеличение относительной активности более слабых оснований по сравнению с сильными и замещение более сильных оснований слабыми.

Выведенная зависимость в применении к альбитизации была рассмотрена ранее [4]. Действительно, учитывая, что натрий по сравнению с калием является более слабым основанием, увеличение валовой активности кислот в растворах должно определять увеличение относительной активности натрия по сравнению с калием и соответственно развитие альбитизации. Увеличение щелочности растворов, напротив, должно вызывать увеличение активности более сильного основания — калия и соответственно развитие микроклинизации. Для гранитоидов, в которых различие в содержании калия и натрия в общем незначительно, рассмотренная закономерность имеет особо важное значение. Таким образом, задача исследования условий формирования рассматриваемых метасоматических пород в значительной мере сводится к исследованию явлений, определяющих эволюцию режима кислотности — щелочности растворов в процессах высокотемпературного послемагматического метасоматоза.

Имеющиеся в настоящее время экспериментальные данные, а также использование физико-химических критериев оценки состояния растворов в условиях высоких температур и давлений позволяют наметить две главные группы факторов, определяющих направление эволюции химического состава высокотемпературных послемагматических растворов: а) изменение внутренней структуры растворов как следствие изменения интенсивных параметров системы — температуры и давления; б) изменение химического состава растворов в результате их взаимодействия с вмещающими породами. Основываясь на данных экспериментальных исследований [15, 16, 22 и др.] в настоящее время можно с достаточной уверенностью предполагать наличие в высокотемпературных послемагматических растворах критических явлений. При этом надкритическую фазу  $H_2O$  в усло-

виях высоких температур и давлений, соответствующих моменту завершения становления магматического очага, можно представить как сжатый газовый раствор, растворяющие свойства которого имеют качественное сходство с растворяющими свойствами воды [17]. Естественно, что подобный раствор должен быть насыщен химическими компонентами интрузивной породы, а также рядом летучих компонентов, содержащихся в исходном магматическом расплаве.

Рассматривая на основе принципа смещения равновесия возможные формы существования элементов с различными свойствами в надкритическом водном растворе, находящемся в области высоких давлений, мы неминуемо приходим к выводу, что в этих условиях должна быть резко проявлена тенденция к комплексообразованию [4, 8].

Устойчивость комплексных соединений в газовой фазе в области высоких температур сейчас уже доказана рядом экспериментальных работ [18, 20, 8]. Выдвинутое положение находит подтверждение также в экспериментальных исследованиях Курта [19], показавшего, что при сжигании газовой фазы происходит образование временно ассоциированных частей, находящихся в динамическом равновесии с отдельными неассоциированными частицами, характеризующими газоподобное состояние.

Таким образом, в сжатом надкритическом водном растворе можно ожидать присутствия элементов-комплексообразователей (Si, B и др.) и амфотерных элементов (Al и др.) преимущественно в связанной форме в составе комплексных соединений с кислотными анионами, гидроксилем и кислородом. С этой точки зрения представляется крайне маловероятной возможность существования в подобном растворе диссоциированных анионов кислот, которые в условиях высоких давлений будут связаны в прочные высокоскоординированные комплексы. В то же время, как было показано Бруэром [9], а также Портером и Целлером [20], высокотемпературные комплексные соединения легко диссоциируют по типу:  $M [ЭA_n] \rightleftharpoons M^+ + [ЭA_n]^-$  (где M — сильное основание, Э — элемент комплексообразователь, A — кислотный анион).

Геохимическое значение рассматриваемого явления очень велико. Действительно, если в условиях высоких температур и давления в надкритической фазе  $H_2O$  кислотные компоненты прочно связаны в комплексы, а сильные основания, хотя бы частично, находятся в диссоциированном состоянии, то такой надкритический раствор будет характеризоваться повышенной активностью сильных оснований (в первую очередь калия) и низкой активностью кислот.

В настоящей работе не имеет смысла подробно излагать физико-химические данные, характеризующие переход из надкритического состояния в гидротермальное, тем более, что эти вопросы детально рассмотрены в прекрасной статье Смита [22]. Достаточно отметить, что судя по данным новейших экспериментальных исследований, переход от газообразного состояния к жидкому в условиях снижающейся температуры осуществляется очень постепенно и флюид в критической точке является смесью двух состояний — жидкого и газообразного, обладающих неограниченной растворимостью при температурах выше критических. Существенное геохимическое значение имеет обоснованный Смитом принцип относительной растворимости нелетучих и летучих компонентов во флюиде в зависимости от отношения ассоциаций жидкостного типа к ассоциациям газообразного типа.

Рассматриваемый принцип был успешно использован Д. С. Коржинским [13] для объяснения причин увеличения кислотности надкритических растворов по мере падения их температуры. Со своей стороны постараемся представить, как переход из надкритического состояния в гидротермальное может сказаться на изменении внутренней структуры рас-

твора, в частности на поведении высокотемпературных комплексов, характерных для надкритической фазы. Как уже отмечалось ранее [18, 21, 8], с падением температуры прочность высокотемпературных комплексов, уменьшается и на определенном интервале можно ожидать их полного или частичного распада, который должен сопровождаться увеличением активности кислот. Резкое увеличение активности кислотных компонентов, в частности, должно иметь место при переходе надкритического раствора в водный в результате распада части ацидокомплексов, которые более устойчивы в надкритических сжатых растворах и диссоциируют в жидкой фазе  $H_2O$ , отщепляя анионы сильных кислот.

Отражением рассматриваемой закономерности, в частности, является четко проявленная в кислых интрузивных породах смена явлений послемагматического высокотемпературного (раннего) калиевого метасоматоза (ранней микроклинизации), явлениями натриевого метасоматоза (ранней альбитизации), развивающимися в обстановке повышения валовой активности кислот в растворе и, наконец, явлениями высокотемпературного кислотного выщелачивания (грейзенизации), идущими в условиях резкого повышения кислотности растворов [11, 12, 13, 3, 4, 6, 8].

Наряду с изменением температуры важнейшим фактором, определяющим перестройку внутренней структуры надкритических растворов, является изменение внешнего давления. С точки зрения принципа смещения равновесия количественное отношение ионов, связанных в комплексы, и ионов, находящихся в диссоциированном (свободном) состоянии в надкритическом растворе, а также степень прочности комплексных ассоциаций прямо пропорциональны давлению. Таким образом, резкое уменьшение давления в системе (например, в случае образования трещинных зон при тектонических процессах) должно вызывать массовый распад ацидокомплексных групп и соответственно сильное увеличение кислотности растворов и общей степени их диссоциированности.

Обобщая, необходимо отметить, что эволюция химического состава природных надкритических водных растворов, вызванная перестройкой их внутренней структуры в условиях понижающей температуры и давления, направлена в сторону увеличения кислотности растворов.

В соответствии с правилом зависимости активности оснований от валовой активности кислот в растворах [12] понижение температуры надкритического раствора, определяющее прогрессивное увеличение его кислотности, влечет за собой соответственное изменение относительной активности оснований, присутствующих в растворе.

Для гранитов ряд изменения максимальной относительной активности оснований по мере увеличения активности кислот в растворе может быть схематично представлен следующим образом:



микроклинизация пла- альбитизация микро- высокотемпературное окварцева-  
гиоклазов и кварца климата (вынос ние — грейзенизация (вынос  
(вынос Ca и Na) K, Rb) Na, K, Al).

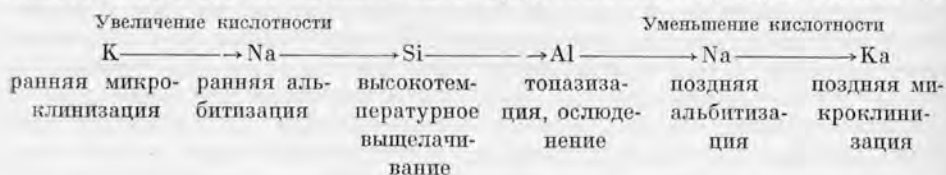
При этом нетрудно заметить, что, начиная с альбитизации, результатом реакции метасоматического замещения является увеличение щелочности остаточных после реакции растворов [4]. Другими словами тенденция изменения состава раствора в процессе метасоматического изменения гранита в данном случае обратна тенденции увеличения его кислотности при понижении температуры.

Увеличение щелочности раствора в результате реакции метасоматического замещения особенно ярко проявлено в стадию высокотемпературного выщелачивания (окварцевания), которая является результатом проявления максимальной активности кислот в растворах. С этой точки зре-

ния рассматриваемая стадия знаменует собою перелом в геохимической эволюции высокотемпературных послемагматических растворов, тенденция которых к увеличению кислотности по мере падения температуры сменяется обратной тенденцией к их нейтрализации и затем к увеличению щелочности за счет обогащения сильными основаниями, выносимыми из вмещающих пород [8], а также за счет ухода части летучих кислотных компонентов (проходящая волна кислотности, по Д. С. Коржинскому). Поскольку дальнейшее понижение температуры в рассматриваемом процессе не влечет за собой увеличения кислотности растворов (это видно по характеру их взаимодействия с вмещающими породами), мы вправе предполагать, что действие стимулирующих этот процесс факторов, связанных с переходом надкритического раствора в гидротерму, прекратилось, т. е. начальные этапы грейзеизации (стадия кислотного выщелачивания) знаменуют собою начало собственно гидротермального процесса.

В процессе прогрессирующего увеличения щелочности грейзеных и послегрейзеных высокотемпературных гидротермальных растворов имеет место соответственное изменение активности оснований присутствующих в растворах. Анализ фактического материала свидетельствует, что в данном случае имеет место ряд максимальной активности оснований, обратный намеченному для процесса догрейзенного метасоматоза.

Полный ряд изменения максимальной относительной активности оснований в замещающих растворах в процессе послемагматического метасоматоза гранитоидов может быть представлен следующей схемой [6].



Характерно, что на ранних стадиях послемагматического метасоматоза (ранняя микроклиннизация, мусковитизация биотита) концентраций рудных компонентов не отмечается [4]. В то же время рассматриваемые стадии, проявляющиеся регионально в огромных объемах гранитных массивов [6], имеет очень большое значение при вторичном обогащении послемагматических растворов рудными компонентами. Так, например, сравнительные данные о содержании изоморфной примеси таких рудных компонентов, как бериллий, редкие земли, молибден, олово и некоторые другие, в плагиоклазах и замещающем их раннем метасоматическом микроклинне свидетельствуют о широком развитии явлений выноса перечисленных рудных компонентов в стадию ранней микроклиннизации гранитоидов. Подобное же явление имеет место при мусковитизации биотитовых гранитов, когда в процессе замещения биотита мусковитом из пород выносятся огромные массы лития [5], олова [1], значительные количества ниобия, тантала и ряда других рудных компонентов. Нет никакого сомнения, что явления вторичного обогащения послемагматических растворов рудными компонентами в стадию ранней микроклиннизации играют большое значение в формировании рудных концентраций ряда элементов. Естественно, проблема вторичного обогащения высокотемпературных растворов рудными компонентами на ранних стадиях послемагматического метасоматоза не должна противопоставляться возможности их обогащения рядом рудных элементов в процессе отделения растворов от кристаллизующегося гранитного расплава. Однако отмеченное явление, подтверждаемое простейшими геохимическими подсчетами, заслуживает серьезного изучения, в частности, как один из объективных критериев рудоносности интрузивных комплексов. С этой точки зрения заслуживают внимание массивы так называемых аляскитовых гранитов, в пределах которых обычно

широко развиты процессы микроклинизации. В тесной связи с подобными массивами среди вмещающих их пород в последние годы все чаще обнаруживаются крупные метасоматические месторождения таких редких элементов, как бериллий, редкие земли и др., для которых в стадию ранней микроклинизации характерны явления выноса. Нельзя не учитывать также обычную связь пегматитов, обогащенных литием и оловом, именно с двуслюдяными или мусковитовыми фациями биотитовых графитов, в которых интенсивно проявились процессы мусковитизации биотита, т. е. в широких масштабах шел процесс выноса лития олова и т. д.

Необходимо подчеркнуть, что переход рудных компонентов в раствор на ранних стадиях послемагматического метасоматоза далеко не определяет еще возможность их дальнейшей концентрации. В каждом конкретном случае для образования рудных концентраций необходим комплекс особо благоприятных геолого-геохимических условий, обеспечивающих формирование локальных скоплений рудных минералов из растворов, в которых трудно предполагать сколько-нибудь значительные содержания рудных компонентов.

Исходя из изложенных выше представлений о роли комплексобразования в послемагматических растворах [см. также 2, 4, 8] можно предполагать, что комплексные соединения являются одной из главных форм переноса для большинства рудных элементов, месторождения которых образуются на ранних стадиях послемагматического процесса (исключением в данном случае являются сильные основания — литий, рубидий, цезий). Таким образом, физико-химические факторы, определяющие распад комплексов, в большинстве случаев являются также факторами, от которых зависит появление в растворе реакционно-способных ионов рудного элемента и, следовательно, возможность осуществления реакции образования рудного минерала.

Как уже отмечалось ранее [2, 4], одним из главнейших факторов, вызывающих распад комплексных соединений элементов-амфотеров и комплексобразователей, является резкое изменение режима кислотности — щелочности растворов на фронте метасоматоза, особенно в тех случаях, когда это изменение направлено в сторону увеличения щелочности реагирующих растворов. Распаду комплексных соединений способствует также появление зон резко пониженного давления (в связи с трещиноватостью), уход из растворов летучих кислотных компонентов, увеличение диэлектрической постоянной воды при понижении температуры растворов и ряд других факторов, которые при современном состоянии изученности свойств комплексных соединений еще трудно учесть. Однако фактор увеличения щелочности в настоящее время представляется ведущим и с этой точки зрения, процессы альбитизации и грейзенизации, передовой фронт которых характеризуется увеличением щелочности реагирующих растворов, должны рассматриваться как наиболее перспективные в отношении образования рудных концентраций при высокотемпературном послемагматическом метасоматозе.

Особое значение для образования высокотемпературных концентраций рудных (преимущественно редких) элементов имеет стадия грейзенизации, на ранних этапах которой происходит интенсивное выщелачивание пород, сопровождающееся выносом ряда рудных компонентов. Масштабы этого выноса сильно увеличиваются, если выщелачивание (высокотемпературное окварцевание) развивается в альбитизированных породах, несущих более ранние концентрации редких элементов. В подобных случаях образование рудных скоплений на передовом фронте грейзенизации может рассматриваться как своего рода процесс переотложения и второй концентрации рудного вещества (в ряде случаев сопровождающийся дифференциацией сходных по свойствам элементов) в условиях увеличивающейся щелочности послегрейзеновых растворов [3].

При наличии значительных масштабов выноса рудных компонентов в стадию кислотного выщелачивания отмечается их заметное накопление также в зонах, где получают развитие процессы послегрейзенowego щелочного метасоматоза (поздней альбитизации и микроклинизации), а также в высокотемпературной жильной серии над участками гранитов, в которых интенсивно проявились процессы выщелачивания. Таким образом, геохимический анализ процессов послемагматического метасоматоза в гранитоидах позволяет с объективных позиций судить о возможности накопления в том или ином метасоматическом комплексе рудных компонентов, в частности редких элементов — лития, бериллия, ниобия, тантала, олова, молибдена, редких земель и др.

*Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов МГУОН*

### Л и т е р а т у р а

1. Барсуков В. Л. К геохимии олова. — Геохимия, 1957, № 4.
2. Б е у с А. А. Роль комплексных соединений в переносе и концентрации редких элементов. — Геохимия, 1958, № 4.
3. Б е у с А. А. Геохимия грейзеновых месторождений и закономерности распространения в них редких элементов. Докл. сов. геологов на XXI сессии Междунар. геол. конгр. Проблема 4. Госгеолтехиздат, 1960.
4. Б е у с А. А. Режим кислотности — щелочности, как фактор концентрации редких элементов в процессах метасоматоза. Сб. к 60-летию Д. С. Коржинского. Изд-во АН СССР, 1961.
5. Б е у с А. А. К геохимии лития в процессах послемагматического метасоматоза. — Труды ИМГРЭ, 1961, вып. 7.
6. Б е у с А. А., З а л а ш к о в а Н. Е. О процессах высокотемпературного послемагматического метасоматоза в гранитоидах. — Изв. АН СССР, серия геол., 1962, № 4.
7. Б е у с А. А., С и т н и н А. А. К геохимии тантала и ниобия в гидротермально-пневматолитическом процессе. — Геохимия, 1961, № 3.
8. Б е у с А. А., С о б о л е в Б. П. О галоидном переносе элементов в эндогенных процессах. Труды симпозиума по экспериментальным исследованиям глубинных процессов. Изд-во АН СССР, 1962.
9. Б р у э р Л., С и р ш А. В. Химия высоких температур. — Успехи химии, 1958, 27, вып. 8.
10. К а л е н о в А. Д. Грейзены Восточной Монголии, некоторые особенности их генезиса. — Изв. АН СССР, серия геол., 1962, № 2.
11. К о р ж и н с к и й Д. С. Очерк метасоматических процессов. В сб.: «Основные проблемы в учении о рудных месторождениях». Изд-во АН СССР, 1953.
12. К о р ж и н с к и й Д. С. Зависимость активности компонентов от кислотности раствора и последовательность реакций при послемагматических процессах. — Геохимия, 1956, № 7.
13. К о р ж и н с к и й Д. С. Режим кислотности послемагматических растворов. — Изв. АН СССР, серия геол., 1957, № 12.
14. К о р ж и н с к и й Д. С. Гидротермальная кислотно-щелочная дифференциация. — Докл. АН СССР, 1958, 122, № 2.
15. Х и т а р о в Н. И., И в а н о в Л. А. Исследования в области критических температур водных растворов. В кн.: «Труды Второго совещания по экспериментальной минералогии и петрографии». Изд-во АН СССР, 1937.
16. Х и т а р о в Н. И., И в а н о в Л. А., Р о т м а н Л. Э. К познанию критических явлений в природных растворах. — Сов. геология, 1939, № 2.
17. Hildebrand J. H. The liquid state. — Proc. Phys. Soc., 1944, 56.
18. Howard E. H. Some physical and chemical properties of new sodium-aluminium fluoride. — J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, № 8.
19. K u h r t F. Das Tröpfchenmodell realer Gass. — Z. Phys. Sos., 1952, 131.
20. P o t e r R. F., Z e l l e r E. E. Mass spectra of aluminium (III). Halides the heats of  $Al_2F_6(g)$  and  $LiF \cdot AlF_3$ . — J. Chem. Phys., 1960, 33, № 3.
21. S e n s e K. A., S t o n e R. W. Vapor pressures and molecular composition of vapors of the sodium fluoride-berillium fluoride system. — J. Chem. Phys., 1958, 62, № 4.
22. S m i t h F. G. Review of physico-chemical data of the state of supercritical fluids. — Econ. Geol., 1953, 48.

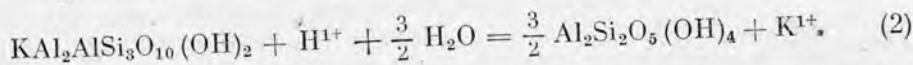
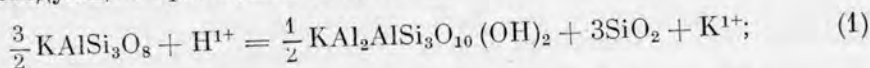
А. А. Попов

## О КИСЛОТНОСТИ — ЩЕЛОЧНОСТИ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

Характер гидротермальных растворов — щелочной, кислый, слабо-щелочной и т. д. — в геологической литературе определяется на основании изучения минералогического состава руд и особенностей изменения боковых пород. Более строгим определением должно явиться указание на возможные пределы щелочности — кислотности гидротермальных растворов (рН), которое опирается на результаты экспериментов.

В настоящей статье сделана попытка показать пределы щелочности — кислотности гидротермальных растворов, участвующих в образовании некоторых месторождений. Для расчетов использована диаграмма полей устойчивости каолина, калиевой слюды и калиевого полевого шпата, полученная Хемли [4] и собственные минералогические и экспериментальные данные.

В своей экспериментальной работе Хемли показал, что наиболее важными контролирующими факторами полей устойчивости перечисленных минералов является отношение активностей  $K^+/H^+$  и температура. Изменение давления не оказывает существенного влияния на сдвиг равновесия. Химизм процесса иллюстрируется диаграммой полей устойчивости и следующими реакциями гидролиза:



Гаррелс и Ховард [3] в экспериментальной работе показали, что эти реакции (гидролиза) являются главными в преобразовании калиевого полевого шпата и калиевой слюды в водном растворе. На диаграмме (рис. 1) видно изменение значений константы равновесия  $K^{1+}/H^{1+}$  с изменением температуры. Как следует из диаграммы, поле устойчивости калиевой слюды определяется следующими предельными значениями  $K^{1+}/H^{1+}$ :

200°	$10^3-10^5$
300	$10^2-10^{3,5}$
350	$10^{1,5}-10^3$
400	$10^{1,3}-10^{2,7}$
500	$10^{0,8}-10^2$

где меньшее число определяет границу преобразования слюды в каолин, большее — аналогичную границу калиевой слюды и калиевого полевого

шпата. Зная величины константы равновесия, можно определить активность иона  $H^{1+}$  (или рН) или активность иона  $K^{1+}$  (приближенно выраженную концентрацией) при условии, если одна из этих величин известна для условий образования в природных условиях калиевого полевого шпата, калиевой слюды или каолина <sup>1</sup>.

Предварительно, чтобы представить возможные концентрации  $K^{1+}$  в гидротермальном растворе, зададимся температурой 200° и активностью иона  $H^{1+} = 10^{-7}$ , т. е. нейтральной реакцией раствора. В этом случае

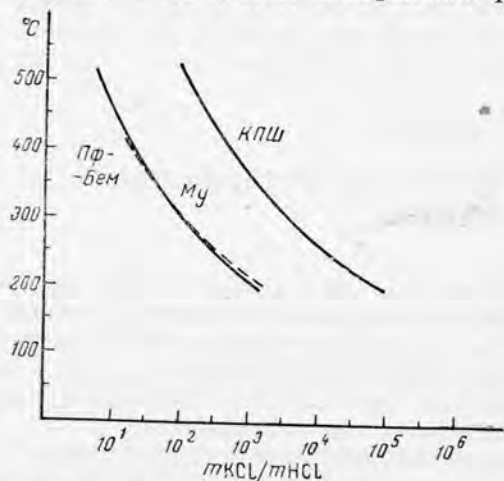


Рис. 1. Изменение экспериментальных констант равновесия реакций с изменением температуры (по Дж. Хемли):

Пф — пиррофиллит; Бем — бемит; Му — мусковит; Кпш — калиевый полевой шпат; каолин — поле ниже Пф-Бем

калийная слюда будет устойчива при концентрациях  $K^{1+}$  в гидротермальном растворе от 0,01 до 0,0001 г·ион/л, так как  $K^{1+}/H^{1+} = 10^3$ ;  $K^{1+}/H^{1+} = 10^5$ ;  $[H^{1+}] = 10^{-7}$  г·ион/л;  $[K^{1+}] = 10^3 \cdot 10^{-7} = 10^{-4}$  г·ион/л;  $[K^{1+}] = 10^5 \cdot 10^{-7} = 10^{-2}$  г·ион/л. При 200° и концентрациях  $K^{1+}$  ниже 0,0001 г·ион/л будет устойчив каолин, при концентрациях, больших 0,01 г·ион/л, будет устойчив калиевый полевой шпат. Как следует из диаграммы, при неизменной температуре, например 200°, с повышением щелочности раствора концентрация  $K^{1+}$ , необходимая для существования серицита (калийной слюды) должна уменьшаться. При повышении кислотности концентрации  $K^{1+}$ , необходимая для существования серицита (калийной слюды) должна умень-

шаться. При повышении кислотности концентрации  $K^{1+}$  должна возрастать.

Для оценки кислотности — щелочности гидротермального раствора, участвовавшего в образовании конкретного месторождения, можно воспользоваться определениями концентрации  $K^{1+}$  в жидких включениях минералов гидротермальных жил, сопровождаемых серицитизацией вмещающих пород. Примером может служить месторождение Уч-Очак, на котором мы изучали окolorудные изменения. Галенит здесь находится в довольно тесном парагенезисе с серицитом [1], поэтому можно полагать, что раствор, отлагавший галенит, мало отличался от раствора, отлагавшего серицит в рудной жиле. Имеющееся в нашем распоряжении определение состава водной вытяжки из галенита в сочетании с прямым определением воды <sup>2</sup> дает возможность узнать концентрацию  $K^{1+}$  в жидких включениях. По этим данным концентрация  $K^{1+}$  составляет  $2 \cdot 10^{-1}$  г·ион/л. Если принять температуру образования месторождения в интервале 100—300° (обычный интервал температур образования мезо- и эпитеермальных полиметаллических месторождений), то при средней температуре 200°  $K^{1+}/H^{1+} = 10^3$ ;  $[H^{1+}] = K^{1+}/10^3 = 2 \cdot 10^{-1}/10^3 = 2 \cdot 10^{-4}$  г·ион/л, соответствующей рН = 3,7. При  $K^{1+}/H^{1+} = 10^5$   $[H^{1+}] = 2 \cdot 10^{-6}$  г·ион/л и рН соответственно равен 5,7.

<sup>1</sup> Значения рН, полученные с помощью диаграммы, измерены при температуре и давлении в комнатных условиях. Значение рН для гидротермального раствора принимается равным рН, измеренному при 1 атм и температуре 25°.

<sup>2</sup> Определение состава жидких включений по водным вытяжкам производилось Н. Е. Учамейшвили и Э. Е. Филипповой.

Таким образом, при 200° интервал кислотности — щелочности гидротермального раствора ограничивается образованием серицита в пределах от 3,7 до 5,7 единиц рН. Если температура образования жил с галенитом и серицитом была выше 200°, то кислотность гидротермального раствора была еще выше (или рН ниже). Неопределенность этих вычислений заключается в том, что гидротермальный раствор представляет сложную поликомпонентную систему, всегда содержащую, кроме  $K^{1+}$ ,  $Cl^{1-}$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ , учитываемых в работе Хемли, еще  $Na$ ,  $Ca$ ,  $SO_4$ ,  $HCO_3$ ,  $CO_2$  и др. Однако можно предполагать, что присутствие ряда посторонних ионов не должно существенно сказаться на положении полей устойчивости, так как изменение активности как  $K^{1+}$ , так и  $H^{1+}$  будет происходить в одном направлении, следовательно отношения их, определяющие поля устойчивости, будут изменяться незначительно. Расчет рН по концентрации  $K^{1+}$  в жидких включениях необходимо сравнить с расчетом рН по концентрации  $K^{1+}$  в растворах, полученных в гидротермальных экспериментах.

По данным опытов с горными породами, обработанными водой в автоклавах [1], устанавливается гораздо меньшая концентрация  $K^{1+}$  в гидротермальном растворе, чем по жидким включениям. При температуре 300° и давлении 300 атм концентрация  $K^{1+}$ , создаваемая в воде неизменным песчаником Уч-Очака,  $1,78 \cdot 10^{-8}$  г·ион/л, а измененным —  $1,56 \cdot 10^{-3}$  г·ион/л. Измеренные после охлаждения значения рН соответственно равны 8 и 7,5.

При 300° граница серицита и калиевого полевого шпата определяется значением  $K^{1+}/H^{1+} = 10^{3,5}$ . Отсюда, при полученных в опыте концентрациях  $K^{1+}$  граница полей устойчивости серицита и калиевого полевого шпата будет определяться значением  $[H^{1+}] = n \cdot 10^{-6,5}$  г·ион/л, где  $n$  от 1,56 до 1,78. Приближенно, при 300° серицит будет образовываться при рН, меньших 6,2.

Значения рН, определенные экспериментально, свидетельствуют о том, что при взаимодействии неизменной породы с ограниченным количеством воды концентрации  $H^{1+}$  определялась калиевым полевым шпатом. рН раствора в опыте с измененной породой зависело от совместного присутствия реликтов полевого шпата и серицита, в результате чего несколько снижалась величина рН. Более высокие его значения, которые отвечают полю устойчивости К-полевого шпата при возникающих в растворе концентрациях  $K^{1+}$  показывают, что в условиях этого эксперимента не создаются условия, благоприятные серицитизации.

Определение концентрации  $K^{1+}$  в опытах длительностью 50 и 20 часов показало, что раствор во времени меняет свой состав незначительно. Следовательно, для возникновения условий, благоприятных серицитизации необходимо или введение кислоты (снижение рН) или понижение концентрации  $K^{1+}$  (большой объем воды или ее циркуляция через породу). Сравнение результатов расчетов, основанных на исследовании жидких включений в галените, с составом растворов, образующихся при взаимодействии воды с вмещающей породой, показывает, что рН гидротермального раствора определяется с точностью не менее трех единиц рН, вызванной расхождением в определении концентрации  $K^{1+}$  разными методами. Для того чтобы сделать эти определения более точными, необходимо рассмотреть особенности каждого метода.

Водные вытяжки из минералов включают в себя не только тот калий, который заключался в жидких включениях, но и дополнительную часть, перешедшую в раствор из твердых примесей в изучаемом минерале. Определение содержания воды может давать заниженные результаты из-за потерь влаги при предварительной обработке образца. Концентрация  $K^{1+}$ , получаемая этим методом, может считаться предельно максимальной для гидротермального раствора.

Найденные концентрации  $K^{1+}$  для замкнутых условий опыта могут соответствовать концентрации в поровом растворе, если предполагать, что порода пропитывается чистой водой. Просачивание гидротермального раствора, содержащего обычный солевой комплекс, характерный для жидких включений, будет повышать концентрацию калия в растворе, что показано во многих экспериментальных работах по изучению взаимодействия различных солевых растворов с горными породами [2, 1]. Однако и в водных вытяжках и в замкнутой системе изменения концентрации калия не выходят за пределы одного и того же порядка. При низком значении концентрации калия ( $10^{-3}$  г·ион/л) это позволяет считать концентрации в этих системах очень близкими между собой по сравнению с концентрациями калия в жидких включениях ( $10^{-1}$  г·ион/л). Поэтому по сравнению с жидкими включениями экспериментальные данные дают как бы нижний предел концентрации калия в гидротермальном растворе. Поэтому однозначное определение рН гидротермального раствора на месторождении Уч-Очак в момент отложения галенитовых жил с серицитом пока невозможно, но предел изменения величины рН в момент рудоотложения устанавливается. Парагенезис галенита и серицита в сочетании с найденными концентрациями калия устанавливает, что в этом процессе (при температуре  $300^\circ$  и ниже) рН гидротермального раствора не поднялся выше шести.

В дополнение к изложенному рассмотрим еще один пример. Имеющиеся довольно многочисленные определения состава жидких включений по водным вытяжкам из баритов Чордского месторождения дают более достоверный материал по концентрации калия в гидротермальном растворе, как в силу вероятно лучшей сохранности вакуолей в барите, так и благодаря сравнительной многочисленности определений. Анализ парагенезисов Чордского месторождения не дает прямого указания на связь отложения барита с процессом серицитизации боковых пород. Серицитизация предшествует отложению барита. Тем не менее, даже если характеристики гидротермального раствора изменились ко времени отложения барита, интересно проследить возможности серицитизации раствором этого состава. Следует заметить, что серицитизации на Чордском месторождении подвергаются порфириды, т. е. породы, не содержащие калиевого полевого шпата. Но для образования серицита по основным плагиоклазам порфиритов должны соблюдаться условия концентрации  $K^{1+}$  и  $H^{1+}$ , соответствующие его полю устойчивости при данной температуре.

По шести определениям концентрация иона калия в жидких включениях баритов от 0,09 до 0,23 г·ион/л или  $n \cdot 10^{-1}$  г·ион/л (где  $n$  от 1 до 2), т. е. такая же, как в галенитах Уч-Очака<sup>1</sup>. Следовательно, при этих же концентрациях калия требуемый для образования серицита рН должен быть такой же, как для Уч-Очака, а именно, рН = 4—6 в области температуры  $200^\circ$ . В выполнении расчетов для более высоких температур нет необходимости, так как едва ли температура образования месторождения была выше  $200-250^\circ$ .

Очевидно, что раствор, производящий серицитизацию полевого шпата, должен находиться в равновесии с серицитом. Такой раствор не может возникнуть за счет неподвижного порового раствора, характеристику которого мы получаем обработкой горной породы в замкнутых условиях (в автоклаве). Раствор, возникающий на контакте с полевошпатовой породой и отвечающий полю устойчивости серицита, может возникнуть только при разбавлении или при постоянном недостижении равновесия с полевошпатовой породой. В эксперименте одним из методов получения такого раствора будет обработка горной породы в проточных условиях. В лаборатории магматогенных процессов нами проведены опыты по вза-

<sup>1</sup> Определения Н. Е. Учайевшвили.

взаимодействию воды и солевых растворов с неизменными порфиритами, туфоловами и песчаником Чордского месторождения в проточном реакторе. Рассмотрим полученные растворы с точки зрения соответствия  $K^+/H^+$  и температуры полю устойчивости серицита. При обработке чистой водой в течение четырех часов при  $300^\circ$  концентрация калия в растворе для всех опытов была  $n \cdot 10^{-4}$  г.ион/л, где  $n = 2-5$ . Измеренный рН = 6,5–7,6. При  $K^+/H^+ = 10^2$ ,  $[H^+] = n \cdot 10^{-6}$  г.ион/л или, примерно, рН = 6; при  $K^+/H^+ = 10^{3,5}$ ,  $[H^+] = n \cdot 10^{-7,5}$  г.ион/л, или примерно рН = 7,5. Расчет показывает, что измеренные и вычисленные значения рН совпадают и, следовательно, растворы отвечают условиям поля устойчивости серицита. Таким образом, при определенном режиме проточного течения даже через существенно плагиоклазовую породу (порфирит) возникают растворы, способные производить серицитизацию.

При взаимодействии пород с 0,25N  $CaCl_2$  при температуре  $300^\circ$  и давлении 300 атм образуются растворы с рН = 4,9–7,2 и концентрацией калия  $n \cdot 10^{-3}$  г.ион/л, где  $n = 1-2$ . Из этих данных видно, что растворы, полученные при взаимодействии с  $CaCl_2$ , существенно отличаются от растворов, полученных при взаимодействии с чистой водой. Аналогичный расчет для этого раствора дает значения рН от 5 до 6,5. Из сравнения рассчитанных и измеренных значений видно, что полю устойчивости серицита удовлетворяют, почти все растворы. Отсюда следует что при высоких концентрациях  $CaCl_2$ , больших, чем в растворах жидких включений, в проточных условиях могут создаваться растворы с характеристиками, удовлетворяющими полю устойчивости серицита.

Растворы, возникающие при взаимодействии порфиритов с раствором 0,25N  $NaCl$ , имеют рН = 6,7–5,4 и концентрации калия  $n \cdot 10^{-4}$  г.ион/л, где  $n = 3-5$ , а в одном образце —  $8 \cdot 10^{-3}$  г.ион/л. Расчеты, подобные вышеприведенным, показывают, что при концентрациях калия  $n \cdot 10^{-4}$  поле устойчивости серицита ограничивается рН от 5,7 до 7,2, а при  $8 \cdot 10^{-3}$  г.ион/л от 4,4 до 5,9 рН. Следовательно, при более низких концентрациях калия, чем  $8 \cdot 10^{-3}$  г.ион/л серицитизация возможна.

Особый интерес представляет оценка возможности серицитизации щелочными растворами. После опытов с растворами 0,25N  $NaHCO_3$  измеренный рН растворов для всех пород составлял 8,5; начальный рН был тоже 8,5, т. е. на рН раствора порода оказывала очень слабое воздействие в условиях эксперимента. При этом создавались значительные концентрации калия в растворе за счет породы. Для устойчивого существования серицита при высоких концентрациях калия в растворе требуются

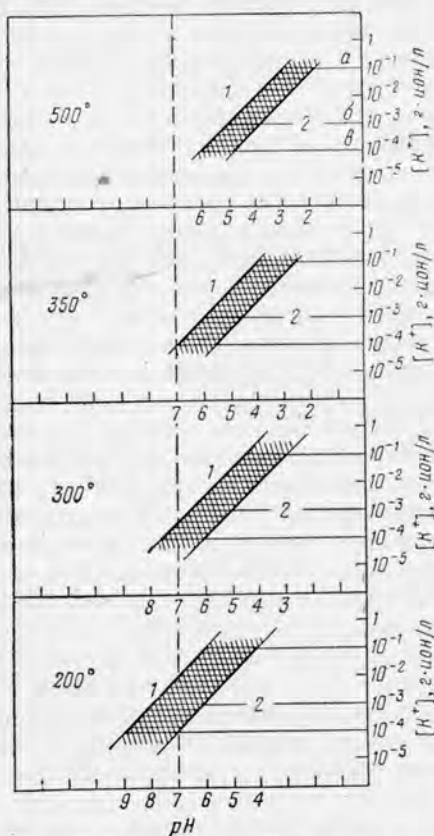


Рис. 2. Зависимость рН процесса серицитизации от концентраций калия в растворе и температуры. Заштрихована область устойчивости серицита:

1 — область калиевого полевого шпата; 2 — каолина. Концентрация калия установлена: а — по жидким включениям, б — экспериментальным путем

пониженные рН. Следовательно, щелочной бикарбонатный раствор не удовлетворяет этому условию.

Оценка рН гидротермальных растворов, производящих серицитизацию, как показано выше, зависит от концентрации калия в них. Поэтому особенно важным представляется установление предельных концентраций калия, полученных разными методами. По данным, полученным при изучении жидких включений, в галените из месторождения Уч-Очак и в баритах из месторождения Чорди, концентрация калия в гидротермальном растворе около одной  $0,1 \text{ г-ион/л}$ , и, вероятно, приближается к верхнему пределу концентраций калия в гидротермальных растворах. Концентрация калия по экспериментальным данным, приближающимся по обстановке возникновения «поровых» растворов в аркозовых песчаниках Уч-Очака, определяются в пределах тысячных долей грамм-иона на литр. На порядок ниже концентрации калия в растворах, возникающих при обработке пород в проточных условиях. Этим интервалом значений концентрации калия соответственно определяется и рН.

Полученные результаты для наглядности можно представить в виде чертежа. На рис. 2 представлены четыре изотермических сечения области устойчивости серицита в координатах рН и  $K^{1+}$ . Значения концентрации калия, устанавливаемые для гидротермального раствора на основании различных методов, определяют область рН, при которых для данной температуры происходит серицитизация боковых пород. На рис. 2 видно, что с повышением температуры для осуществления процесса серицитизации требуются все более и более кислые растворы. В отношении калия экспериментальные данные показывают, что с повышением температуры не происходит существенного (т. е. более, чем на один порядок) увеличения количества калия за счет извлечения его из породы в раствор [2].

#### ВЫВОДЫ

1. Диаграмма на рис. 2 может иметь прикладное значение, так как определение степени (порядка) концентрации калия по жидким включениям и температуры их образования в минералах, парагенных с серицитизацией боковых пород, позволяет с известным приближением судить о кислотности — щелочности гидротермального раствора.

2. Парагенезис галенита и серицита в полиметаллических жилах месторождения Уч-Очак позволяет оценить рН гидротермального раствора по данным водных вытяжек из жидких включений не выше  $5,7$  (при  $200^\circ$ ), по данным экспериментов с горными породами при повышенных температурах и давлениях — около  $6$  (при  $300^\circ$ )

3. Благоприятные условия для серицитизации пород, даже не содержащих калиевого полевого шпата, могут создаваться при проточке гидротермального раствора, когда раствор не достигает насыщения компонентами полевого шпата и в первую очередь калием.

*Институт геохимии и аналитической химии  
им. В. И. Вернадского АН СССР*

#### Л и т е р а т у р а

1. Попов А. А. Об изменении боковых пород на полиметаллическом месторождении Уч-Очак. — *Геохимия*, 1961, № 4.
2. Хитаров Н. И. Химическая природа растворов, возникающих в результате взаимодействия воды с горными породами при повышенных температурах и давлениях. — *Геохимия*, 1957, № 6.
3. Garrels R. M., Howard P. Reactions of feldspar and mica with water at low temperature and pressure. *Clays and clay minerals*, № 2. Pergamon Press, 1959.
4. Hemley J. J. Some mineralogical equilibria in the system  $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ . — *Amer. J. Sci.*, 1959, 257.

*А. Б. Ронов, М. С. Михайловская,  
И. И. Солодкова*

## ЭВОЛЮЦИЯ ХИМИЧЕСКОГО И МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО СОСТАВА ПЕСЧАНЫХ ПОРОД

«Химический состав биосферы в разных местах земной поверхности неодинаков. Для ученого бесспорно, что он различен закономерно».

*В. И. Вернадский, 1942 г.*

Пески, алевриты и их сцементированные разности слагают около 20% общего объема пород стратисферы. Распределение их во времени и в пространстве неоднородно. Основная масса песков тяготеет к отложениям начальных и конечных стадий крупных циклов седиментации; в отложениях срединных стадий содержание песков резко снижается. Пески обычно располагаются зонально, по периферии бассейнов — вдоль областей сноса, либо окружают внутренние поднятия. Преобладающая их масса сосредоточена в континентальных, лагунных и прибрежно-морских фациях. Однако в эпохи активизации поднятий они вклиниваются далеко в глубь бассейнов — в пелагические их пространства. Пески являются не только полифациальными, но и поликлиматическими образованиями, широко представленными в осадках ледовых, аридных и гумидных климатических поясов.

Преобладающая часть материала песков — терригенная, принесенная с суши, где она образуется в результате выветривания и размыва материнских пород. Петрографический состав последних зависит от структурного положения и возраста размываемого участка земной коры. Пески, образующиеся в результате размыва древних щитов и глубоко эродированных осевых зон геосинклиналей, сложенных преимущественно гранитоидами и их метаморфическими эквивалентами, представлены обычно аркозами, состоящими из щелочного полевого шпата (> 50%) и кварца (< 50%). При размыве эвгеосинклинальных структур, в строении которых преобладают основные эффузивы, кремнистые породы и сланцы, образуются граувакки, состоящие из мелких обломков этих пород (25—50%) с переменной примесью кварца, полевых шпатов (преимущественно плагиоклазов) и темноцветных минералов (авгит, роговая обманка и др.). Мономинеральные кварцевые пески (орто- и протокварциты по определению американских авторов), представляющие третий важнейший тип песчаных пород, возникают обычно на платформах при очень глубоком выветривании любых кварцесодержащих пород — гранитоидов, аркозов, граувакк и др.

Типичные полимиктовые, аркозовые и граувакковые песчаники встречаются преимущественно в геосинклинальных областях или на участках платформ, примыкающих к активным поднятиям геосинклиналей. В эпохи интенсификации поднятий эти осадки распространяются далеко в глубь платформенных бассейнов. Мономинеральные кварцевые и олиго-

миктовые пески преобладают на платформах и сравнительно редко встречаются в геосинклиналях (на стабилизированных их участках и в передовых прогибах), отмечая эпохи тектонического покоя, пенеппенизации суши и усиления процессов химического разложения [3, 47, 51].

Данные о распространенности аркозов, граувакк и мономинеральных кварцевых песков не отличаются высокой точностью. Это видно хотя бы из разнобоя цифр, приводимых разными авторами. Так, по Крынину [55], пропорция граувакки : ортокварциты : аркозы 45 : 23 : 32; по Толлмену [62], она составляет 38 : 45 : 17, а по Петтиджону [59] — 50 : 30 : 15.

Химический и минералогический состав песчаных пород зависит не только от петрографического состава размывавшейся суши, но и от режима ее тектонических движений, климатических условий выветривания, тектонических и фациальных условий седиментации. Многие считают, что он связан также с дальностью и длительностью переноса обломочного материала и устойчивостью минералов к механическому разрушению при их транспортировке, перемывании и переотложении на дне бассейна до окончательного закрепления в осадке [3, 15, 25, 44, 47, 59].

Настоящее исследование представляет собой попытку количественно оценить значение каждого фактора в отдельности и выявить наиболее общие тенденции в развитии вещественного состава песчаных пород платформенного типа в течение очень длительного периода геологической истории — от верхнего протерозоя до современной эпохи. Рассматриваемый интервал времени охватывает более 800 млн. лет [17, 24] и включает четыре крупных цикла седиментации — байкальский (рифейский), каледонский, герцинский и альпийский.

Для решения поставленной задачи была разработана единая методика химических и минералогических исследований, основанная на количественных оценках природных соотношений. Мы последовательно применили ее к изучению достаточно большого исходного каменного материала, представляющего песчаные осадки различного геологического возраста, отлагавшиеся в разных фациальных и климатических условиях. Материал, послуживший исходным для этих осадков, в одних случаях поступал непосредственно из близко расположенных областей сноса, а в других — приносился из далеко отстоящих питающих провинций. Мы стремились учесть также возможные эпигенетические изменения первичных терригенных ассоциаций.

В последние годы эпигенезу придают весьма большое значение [20, 21, 59]. Для объективной оценки его влияния на терригенные минеральные ассоциации необходимо было охватить исследованиями песчаные породы, залегающие на разных глубинах, начиная с выходящих непосредственно на земную поверхность и вплоть до глубоких горизонтов, погруженных на несколько километров и испытавших влияние значительных давлений и повышенных температур.

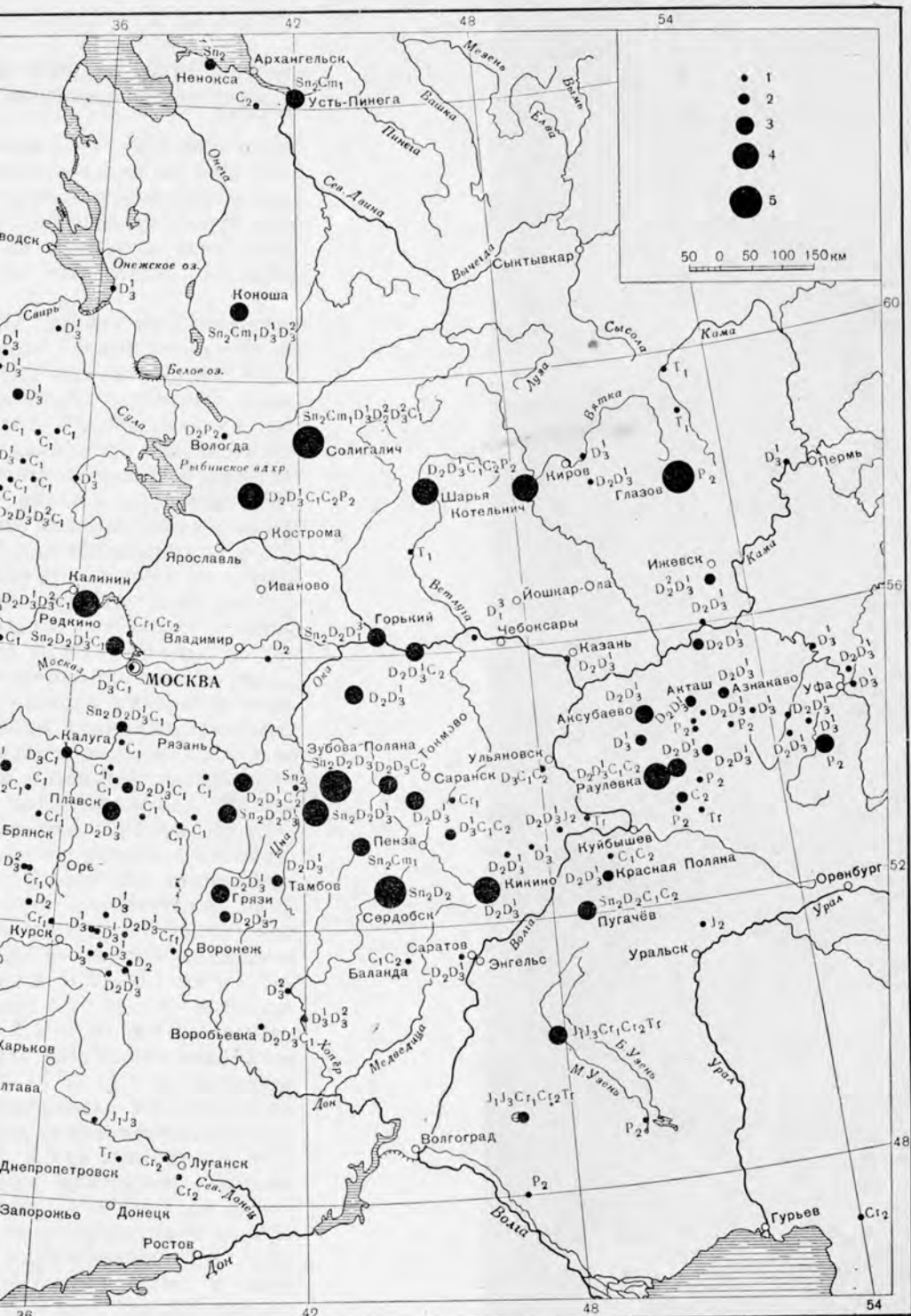
Осуществление поставленных задач потребовало семь лет систематического труда (1955—1962 гг.). Эта работа явилась естественным продолжением и развитием исследований эволюции карбонатных и глинистых пород Русской платформы [11, 12, 13], проводившихся в ГЕО Х ИИ АН СССР с 1950 г.

Расширение круга вопросов вынудило нас существенно пополнить собранные ранее коллекции. В различных районах Русской платформы были дополнительно отобраны послойные разрезы песчаных пород разного геологического возраста, начиная с сердобской серии синия (верхний протерозой) и кончая четвертичными песками. Образцы отбирались преимущественно по керну опорных и глубоких разведочных скважин, вскрывших в ряде мест весь осадочный покров платформы до кристаллического фундамента. В наших сборах наиболее детально представлены



Рис. 1. Схема размещения пунктов отбора средних проб песчаных пор

1 — число образцов < 25; 2 — число образцов от 25 до 49; 3 — число образцов от 50 до 99; 4 — число образцов от 100 до 199



Землепользования пунктов отбора средних проб песчаных пород:

1 — число образцов от 1 до 49; 2 — число образцов от 50 до 99; 3 — число образцов от 100 до 200; 4 — число образцов от 200 до 500; 5 — число образцов <200

различные горизонты палеозоя. Размещение на площади пунктов отбора проб, их возраст и количество использованных образцов показаны на прилагаемой схеме (рис. 1).

В подавляющем большинстве случаев изучались не отдельные образцы пород, а средние пробы. Как и прежде, мы пользовались методом установленных средних проб, в основу которого положен стратиграфический принцип [35]. Метод учитывает количественные соотношения между мощностями отдельных прослоев песков и суммарной мощностью всех песчаных пачек в данном стратиграфическом интервале. Этим достигается представительность пробы.

В общей сложности было изучено около 460 средних проб песчаных толщ, составленных более чем из 6300 образцов. Распределение их по ярусам, отделам и системам геологической колонки показано в табл. 1 и 2. Незначительные расхождения в числе средних проб, изученных химически (см. табл. 1) и минералогически (см. табл. 2), объясняются тем, что для некоторых проб имелось недостаточное количество исходного каменного материала. В этих случаях, в зависимости от целесообразности, производились либо только химические, либо только минералогические анализы. Как правило, одни и те же образцы шли на составление средних проб для химических анализов и средних проб для механических и минералогических анализов. Расчеты тех и других проб велись по единой методике, но техника их составления существенно разная. Если для химических анализов необходимо измельчать образцы, слагающие средние пробы, по возможности тоньше, до консистенции в 200—250 меш, то для минералогического анализа это требование совершенно недопустимо, так как тонкое дробление нарушает первичные размеры минералов и изменяет естественные количественные соотношения гранулометрических фракций. Во избежание этого образцы дробились до размера 2 мм и из них, согласно расчетов, составлялась средняя проба так называемого грубого дробления, которая затем тщательно перемешивалась. Из полученной таким образом пробы путем квартования, бралась навеска в 50 г и помещалась на двое суток в 7%-ный раствор уксусной кислоты. Нерастворимый остаток промывался и кипятился 2 часа для лучшей дезинтеграции и затем растирался и отмучивался в пятилитровых батарейных стаканах до полного удаления пелитовых частиц ( $< 0,01$  мм). Отмученные образцы просеивались последовательно через сита диаметром 0,25 и 0,1 мм. Полученные три фракции ( $> 0,25$  мм; 0,25—0,1 мм и 0,1—0,01 мм) взвешивались, а вес глинистой фракции ( $< 0,01$  мм) высчитывался по разности. Фракции 0,25—0,1 мм и 0,1—0,01 мм тщательно смешивались, и из смеси бралась навеска в 2 г для разделения минералов на легкую и тяжелую фракции в жидкости Туле ( $d = 2,88$ ) на медицинской центрифуге. Разделенные фракции промывались, высушивались и исследовались под микроскопом с применением иммерсионных жидкостей (для тяжелой фракции  $N = 1,640$  и 1,700, а для легкой — 1,540).

При определении количественного содержания минералов в легкой фракции подсчет производился в 300—400 зернах, а в тяжелой фракции — в 500—600 зернах. В том случае, когда тяжелая фракция сильно обогащена аутигенными минералами (пиритом, карбонатами и др.), маскирующими истинные соотношения терригенных минералов, к подсчету привлекалось 800 зерен. После этого фракция обрабатывалась 10%-ным раствором HCl или 30%-ным раствором HNO<sub>3</sub> для удаления аутигенных минералов и производился вторичный подсчет на 500 зернах, дававший более точные соотношения между терригенными минералами. Окончательные совместные пересчеты содержания минералов в легкой и тяжелой фракциях, с учетом выхода последней, давали нам единую систему цифр, отнесенную к сумме всех минералов в нерастворимом остатке пробы.

В практике минералогических исследований давно уже стало традицией рассматривать состав легкой и тяжелой минералогических фракций порознь. Тяжелая фракция, независимо от ее содержания в породе, принимается за 100% и затем относительно нее рассчитываются содержания всех тяжелых минералов. При такой методике подсчета трудно оценить истинное содержание того или иного минерала в породе, тем более, что сплошь и рядом в публикуемых работах отсутствуют сведения о проценте выхода тяжелой фракции. В ряде случаев это создает иллюзию широкой распространенности некоторых тяжелых минералов, хотя в действительности они играют в строении песчаной породы более, чем скромную, а порою и исчезающе малую роль. При большом же выходе тяжелой фракции возможны диаметрально противоположные случаи, когда за малыми процентами скрываются весьма существенные содержания минералов в общем минералогическом балансе породы.

Мы решили отойти от этой традиции и в наших таблицах содержания всех 56 количественно определявшихся минералов, легких и тяжелых, рассчитаны эквивалентно, т. е. в процентах от их общего содержания в нерастворимом остатке породы. Такой подход позволяет количественно сопоставлять данные химических и минералогических определений и благодаря этому устанавливать, там где это возможно, минералогические формы нахождения тех или иных химических компонентов в породе (например  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  и др.). Это, конечно, не исключает необходимости в некоторых случаях принимать совокупность тяжелых минералов за 100% и рассматривать распространенность каждого из них в относительных единицах (см., например, рис. 5).

Осредненные результаты всех силикатных, механических и минералогических анализов средних проб сведены в виде таблиц, систематизирующих материал по определенным признакам. Табл. 1 и 2 характеризуют изменение химического, гранулометрического и минералогического состава пород во времени, т. е. по ярусам, отделам, системам и группам стратиграфической шкалы. Табл. 3 и 4 отображают изменение состава песчаных пород в зависимости от климатических и фациальных условий седиментации. Для получения исходных данных все изученные пробы песков были подразделены в зависимости от климатических условий образования слагающих их пород на три генетических типа: 1) аридные, формировавшиеся в обстановке жаркого и сухого климата; 2) гумидные, отлагавшиеся в условиях влажного тропического или умеренного климата и 3) ледовые, накапливавшиеся в холодной климатической зоне.

В зависимости от фациальных условий накопления все пробы подразделены на четыре группы: 1) континентальные (включая и отложения прибрежных равнин, периодически заливавшихся морем); 2) лагунные (только аридные); 3) прибрежно-морские и 4) отложения открытого моря (пелагические). При отнесении проб к тому или иному фациальному типу, мы руководствовались данными нового переработанного и дополненного издания Атласа литолого-палеогеографических карт Русской платформы и ее геосинклинального обрамления [2]. Новый фактический материал, включенный в этот Атлас, заставил нас внести значительные поправки в наши старые определения фациальных условий [32, 33, 34], производившиеся по картам первого издания Атласа [1]. За 10 лет, прошедших между первым и вторым изданиями, появилось много новых фактов, заставивших в ряде районов платформы существенно изменить положение границ между фациальными зонами. Это поставило нас перед необходимостью заново пересчитать все химические и минералогические анализы в соответствии с новыми палеогеографическими данными. При переслаивании различных фациальных типов отложений принадлежность пробы к одному из них мы определяли по преобладанию числа прослоев этого типа. Табл. 5 и 6 иллюстрируют изменение состава песков в зависимости

от расстояния места взятия пробы до ближайшей активной в данное время области сноса. Определение расстояний также производилось по картам нового издания Атласа [2]. Мы условно выделили пять интервалов расстояний от области сноса и в соответствии с полученными значениями отнесли каждую пробу к одному из них. Интервалы эти следующие: 1) 0—50 км, 2) 50—100 км, 3) 100—250 км, 4) 250—500 км и 5) 500—750 км. Табл. 7 и 8 выражают зависимость химического и минералогического состава песчаных пород от глубины их современного залегания относительно земной поверхности. Условно выделено шесть интервалов глубин, через 500 м каждый, от 0 (выхода на земную поверхность) до 3000 м. В зависимости от принадлежности образцов пробы к тому или иному интервалу были пересчитаны результаты анализов.

В настоящей работе привлечены также дополнительные литературные и фондовые данные по химическому и минералогическому составу песчаных пород Русской платформы. Всего собрано 1818 химических и 918 минералогических анализов отдельных образцов из различных горизонтов верхнего палеозоя и мезо-кайнозоя. Результаты их, далеко не всегда совершенные и выполненные разными методами, мы использовали весьма ограниченно (см. рис. 4 и 5), главным образом для контроля цифр в тех интервалах стратиграфической шкалы, где наши данные менее представительны (Т, Сг, Тг и Q).

Региональные изменения в содержании важнейших химических компонентов и минералов на площади различных девонских и каменноугольных бассейнов изучались с помощью количественных литолого-геохимических карт, часть которых была ранее опубликована [23, 27, 28, 31, 32, 33, 34].

#### 1. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ ДВИЖЕНИЯ И ПЕРИОДИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА ПЕСЧАНЫХ ПОРОД

Пески в большей степени, чем любые другие осадочные породы, наследуют минеральные ассоциации пород глубинных — магматогенных и метаморфических. Преобладающая часть минералов глубинного происхождения неустойчива в термодинамических условиях земной поверхности. Они подвергаются здесь механическому разрушению и химическому разложению (гидролизу), интенсивность которых является сложной функцией тектонических, фациальных и климатических условий. В осадочной оболочке с той или иной интенсивностью повсеместно проявляется тенденция к постепенному упрощению терригенных ассоциаций песков, уменьшению в них числа минеральных видов. Это происходит в результате уничтожения наименее стойких и относительного накопления устойчивых минералов, таких как кварц, циркон, рутил, монацит и др.

Если бы поступление свежего глубинного материала на поверхность в какой-то момент геологической истории навсегда прекратилось, то эволюция песчаных пород завершилась бы сравнительно быстро, идя по пути уничтожения неустойчивых минералов и повсеместного образования мономинеральных песков. Однако активная тектоническая жизнь Земли никогда не прекращалась и процесс упрощения минеральных ассоциаций обычно останавливался на промежуточных стадиях, не доходя до конца. Более того, он всякий раз начинался как бы заново в периоды усиления тектонических поднятий, размыва и поступления в круговорот новых порций неизмененных глубинных минералов. Вследствие этого в природе гораздо чаще встречаются переходные разности между мономинеральными и полимиктовыми аркозовыми и граувакковыми песками. Состав последних, хотя и более, чем состав других типов песков приближается к составу исходных гранитоидов или основных эффузивов (табл. 1), все же несет на себе следы воздействия процессов выветривания и выноса подвижных компонентов. Тенденция к упрощению минеральных ассоциаций находит

Изменение среднего химического состава песчаных пород

Система, отдел, ярус	Число средних проб	Число образцов в пробах	Весовые							
			SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	CaO	MnO
Сердобская серия (Sn <sub>2</sub> <sup>serd</sup> ) . . . . .	7	388	77,67	0,46	6,86	2,70	1,30	1,77	1,71	0,088
Валдайская серия (Sn <sub>2</sub> <sup>vald</sup> ) . . . . .	24	720	70,91	0,61	11,28	2,62	2,42	1,63	1,19	0,104
Верхний синий (Sn <sub>2</sub> ) . . . . .	34 *	1350	71,85	0,59	10,53	2,73	2,15	1,71	1,32	0,097
Кембрий (Cm) . . . . .	19	298	79,61	0,50	7,56	1,87	1,70	1,03	1,14	0,079
Ордовик (O) . . . . .	14	214	70,20	0,28	4,43	2,59	1,02	1,71	8,56	0,064
Готландий (S) . . . . .	1	5	66,58	0,15	2,88	2,72	0,72	1,16	12,51	0,033
Силур (O + S) . . . . .	15	219	69,96	0,28	4,33	2,60	1,00	1,67	8,82	0,062
Нижний палеозой (Pz <sub>1</sub> ) . . . . .	34	517	75,34	0,40	6,13	2,19	1,39	1,31	4,53	0,071
Средний девон (D <sub>2</sub> ) . . . . .	93	1272	76,34	0,53	6,44	2,05	1,70	1,83	2,64	0,060
Франский ярус (D <sub>3</sub> <sup>f</sup> ) . . . . .	104	1382	77,60	0,53	6,80	2,34	1,51	1,32	2,25	0,070
Фаменский ярус (D <sub>3</sub> <sup>f</sup> ) . . . . .	7	67	63,08	0,51	8,51	3,61	1,36	2,56	6,44	0,084
Верхний девон (D <sub>3</sub> ) . . . . .	111	1449	76,69	0,55	6,90	2,42	1,51	1,40	2,51	0,071
Девон (D) . . . . .	205	2730	76,57	0,54	6,70	2,24	1,59	1,59	2,56	0,065
Нижний карбон (C <sub>1</sub> ) . . . . .	46	247	82,80	0,43	5,85	2,31	0,43	0,56	1,74	0,018
Средний карбон (C <sub>2</sub> ) . . . . .	15	103	55,57	0,59	11,30	2,97	1,57	2,57	8,75	0,072
Карбон (C) . . . . .	61	350	76,11	0,47	7,19	2,47	0,71	1,05	3,46	0,032
Уфимский ярус (P <sub>2</sub> <sup>uf</sup> ) . . . . .	7	102	47,19	0,37	10,00	2,90	1,00	2,88	15,15	0,083
Казанский ярус (P <sub>2</sub> <sup>kaz</sup> ) . . . . .	5	72	43,63	0,36	8,27	2,47	1,31	6,14	14,72	0,069
Татарский ярус (P <sub>2</sub> <sup>tat</sup> ) . . . . .	9	429	52,89	0,40	8,19	3,13	0,85	5,28	10,59	0,075
Верхняя пермь (P <sub>2</sub> ) . . . . .	21	603	48,79	0,38	8,82	2,89	1,01	4,69	13,09	0,076
Средний и верхний палеозой (Pz <sub>2+3</sub> ) . . . . .	287	3683	74,44	0,52	6,96	2,34	1,36	1,70	3,52	0,059
Палеозой (Pz) . . . . .	321	4200	74,54	0,50	6,87	2,32	1,36	1,66	3,63	0,061
Триас (T) . . . . .	5	76	61,31	0,45	9,60	4,91	0,93	2,07	6,88	0,094
Нижняя юра (I <sub>1</sub> ) . . . . .	3	21	72,36	0,38	6,97	1,68	1,24	1,01	5,89	0,077
Средняя юра (I <sub>2</sub> ) . . . . .	7	41	65,05	0,38	8,44	1,58	2,28	1,37	7,32	0,100
Верхняя юра (I <sub>3</sub> ) . . . . .	13	112	68,51	0,47	7,07	2,60	1,26	1,04	6,87	0,025
Юра (I) . . . . .	23	174	67,96	0,43	7,47	2,17	1,57	1,14	6,88	0,054
Нижний мел (Cr <sub>1</sub> ) . . . . .	10	111	75,57	0,50	7,07	3,85	2,17	1,05	1,31	0,034
Верхний мел (Cr <sub>2</sub> ) . . . . .	10	85	67,05	0,32	4,24	3,28	1,32	0,92	9,61	0,053
Мел (Cr) . . . . .	20	196	71,31	0,41	5,65	3,56	1,75	0,98	5,46	0,043
Мезозой (Mz) . . . . .	48	446	68,66	0,42	6,94	3,03	1,58	1,17	6,29	0,054
Палеоген (Pg) . . . . .	4	43	87,28	0,34	2,89	2,82	0,65	0,72	0,62	0,017
Неоген (N) . . . . .	3	69	61,48	0,60	11,84	3,31	1,16	2,39	5,87	0,078
Третичная (Tr) . . . . .	10 **	141	76,63	0,45	6,42	3,23	0,86	1,42	2,62	0,039

\* В эти цифры дополнительно включены три средние пробы из 233 образцов, возраст которых  
 \*\* В эти цифры дополнительно включены три средние пробы из 29 образцов, возраст которых

Таблица 1

## Русской платформы по стратиграфической шкале

проценты									Отношения					
K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	C <sub>ор.</sub>	CO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	потери при прокаливании	сумма	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> O	$\frac{K_2O + Na_2O}{Al_2O_3}$	$\frac{K_2O}{Na_2O}$	$\frac{FeO}{Fe_2O_3}$	$\frac{CaO}{MgO}$
2,66	0,51	0,043	0,04	1,79	0,02	2,05	99,67	0,09	0,07	13,45	0,46	5,22	0,48	0,97
2,97	0,91	0,092	0,10	1,34	0,24	3,26	99,67	0,16	0,05	12,40	0,34	3,26	0,92	0,73
3,02	0,80	0,081	0,09	1,46	0,19	3,07	99,69	0,15	0,06	13,16	0,36	3,77	0,79	0,77
1,80	0,38	0,119	0,15	1,46	0,06	2,18	99,64	0,09	0,07	19,89	0,29	4,74	0,91	1,11
1,68	0,54	2,460	0,16	3,94	0,22	2,19	100,04	0,06	0,06	8,20	0,50	3,11	0,39	5,01
1,30	0,62	0,145	0,32	9,53	0,04	0,86	99,57	0,04	0,05	4,65	0,67	2,10	0,26	10,78
1,65	0,54	2,300	0,17	4,31	0,21	2,10	100,01	0,06	0,06	8,02	0,51	3,06	0,38	5,28
1,73	0,45	1,082	0,18	2,72	0,13	2,15	99,81	0,08	0,07	13,62	0,36	3,84	0,63	3,46
1,79	0,34	0,124	0,16	3,20	0,22	2,54	99,96	0,08	0,08	18,94	0,33	5,26	0,83	1,44
1,82	0,33	0,182	0,18	2,35	0,08	2,66	100,05	0,09	0,08	20,61	0,32	5,52	0,64	1,70
3,33	0,30	0,149	0,18	5,79	0,99	3,24	100,13	0,13	0,06	28,37	0,43	11,10	0,38	2,52
1,91	0,33	0,180	0,18	2,57	0,14	2,70	100,06	0,09	0,08	20,91	0,32	5,79	0,62	1,79
1,86	0,33	0,152	0,17	2,85	0,18	2,62	100,02	0,09	0,08	20,30	0,33	5,64	0,71	1,61
0,73	0,19	0,014	0,69	1,52	0,28	2,70	100,26	0,07	0,07	30,79	0,16	3,84	0,19	3,10
4,49	0,63	0,095	0,29	7,77	0,15	2,68	99,50	0,20	0,05	17,94	0,45	7,13	0,53	3,40
1,65	0,30	0,035	0,59	3,05	0,25	2,69	100,05	0,09	0,07	23,97	0,27	5,50	0,29	3,30
1,97	1,41	0,077	0,50	9,72	2,77	3,72	99,74	0,21	0,04	7,09	0,34	4,80	0,34	5,26
1,86	1,24	0,093	0,36	12,33	3,61	3,30	99,76	0,19	0,04	6,67	0,37	1,50	0,53	2,40
1,96	1,08	0,086	0,15	9,04	2,32	3,75	99,80	0,15	0,05	7,58	0,37	1,81	0,27	2,00
1,94	1,23	0,085	0,31	10,05	2,78	3,63	99,77	0,18	0,04	7,17	0,36	1,58	0,35	2,79
1,82	0,39	0,124	0,26	3,42	0,38	2,71	100,00	0,09	0,07	17,85	0,32	4,67	0,58	2,07
1,81	0,40	0,227	0,26	3,34	0,35	2,65	99,98	0,09	0,07	17,18	0,32	4,52	0,59	2,19
2,55	0,95	0,101	0,12	4,36	0,56	5,02	99,90	0,16	0,05	10,10	0,36	2,68	0,19	3,32
1,67	0,72	0,051	0,40	3,86	Следы	3,75	100,06	0,10	0,05	9,68	0,34	2,31	0,74	5,83
1,63	0,88	0,132	0,48	6,71	0,03	3,33	99,71	0,13	0,04	9,59	0,30	1,85	1,44	5,34
1,78	0,46	0,170	0,71	4,27	0,20	4,27	99,70	0,10	0,07	15,37	0,32	3,87	0,48	6,61
1,72	0,62	0,143	0,60	4,96	0,12	3,91	99,75	0,11	0,06	12,05	0,31	2,77	0,72	6,04
1,68	0,64	0,264	0,64	1,31	0,46	3,16	99,71	0,09	0,07	11,05	0,33	2,63	0,56	1,25
1,74	0,60	0,817	0,24	5,71	0,64	3,21	99,75	0,06	0,07	7,07	0,55	2,90	0,40	10,45
1,71	0,62	0,540	0,44	3,51	0,55	3,18	99,71	0,08	0,08	9,11	0,41	2,76	0,49	5,57
1,80	0,65	0,304	0,48	4,29	0,35	3,72	99,75	0,10	0,06	10,68	0,35	2,77	0,52	5,38
1,54	0,40	0,044	0,26	0,21	0,20	2,20	100,19	0,03	0,12	7,22	0,67	3,85	0,23	0,86
1,70	0,95	0,089	0,49	3,80	0,03	6,08	99,87	0,19	0,05	12,46	0,22	1,79	0,35	2,46
1,69	0,67	0,078	0,40	1,59	0,18	3,81	100,09	0,08	0,07	9,58	0,37	2,52	0,27	1,84

датируется не точнее Sn<sub>2</sub>,  
датируется не точнее Tr.

Система, отдел, ярус	Число средних проб	Число образцов в пробах	Весовые							
			SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	CaO	MnO
Четвертичная (Q) . . . . .	8	80	73,58	0,34	6,55	2,10	0,94	1,94	5,23	0,044
Кайнозой (Kz) . . . . .	18	221	75,28	0,40	6,48	2,73	0,90	1,65	3,78	0,041
Сумма или среднее . . . . .	421	6217	73,68	0,50	7,16	2,45	1,43	1,61	3,75	0,062
Средний состав «кварцитов» (по Мидлтону [58]) . . . . .	—	—	83,11	—	2,96	3,64		0,66	3,62	—
Средний состав «ортоварцитов» (по Петтиджону [59]) . . . . .	8	8	93,16	0,03	1,28	0,43		0,07	3,12	—
Средний состав аркозов (по Петтиджону [59]) . . . . .	5	5	76,37	0,41	10,63	2,12	1,22	0,23	1,30	0,25
Средний состав граувакк (по Петтиджону [59]) . . . . .	23	23	64,70	0,50	14,80	1,50	3,90	2,20	3,10	0,10
Средний состав песков (по Кларку [53]) . . . . .	1	253	78,66	0,25	4,78	1,08	0,30	1,17	5,52	Следы
Средний состав кислых магматогенных пород (по Виноградову [8]) . . . . .	530	530	71,00	0,34	14,30	1,54	1,85	0,74	1,82	0,05
Средний состав основных магматогенных пород (по Виноградову [8]) . . . . .	536	536	50,00	1,29	16,48	4,52	6,80	6,30	9,75	0,23

\*\*\* В оригинале даны H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> и H<sub>2</sub>O<sup>-</sup>.

свое выражение в обогащении песков кремнеземом и обеднении их щелочами, щелочными землями, железом и глиноземом.

По мере развития этого процесса состав песков, как это отмечал еще Л. В. Пустовалов [25], все более удаляется от исходного состава материнских пород, приобретая черты, чуждые глубинным породам. В общем виде эта тенденция отображена треугольной диаграммой (рис. 2), на которую по данным табл. 1 нанесены средние составы кислых и основных магматогенных пород [8], песчаных пород Русской платформы, аркозов, граувакк и ортокварцитов [59] и средний состав песчаных пород вообще по данным анализа «сложной» пробы Кларка [55], изготовленной из 253 образцов песков Америки, Европы и других территорий. Сопоставление этих данных не только подтверждает существование общей тенденции к упрощению химического состава песчаных пород по сравнению с материнскими породами, но и уточняет место песков платформенного типа в общей системе. Из сопоставления точек на диаграмме видно, что средний химический состав песков даже такой типичной и устойчивой платформы, как Русская, гораздо ближе к аркозам, чем к ортокварцитам. Представления о преобладании на платформах мономинеральных кварцевых песков [44, 58, 59] не соответствуют действительности. И хотя мономинеральные пески встречаются на платформах чаще, чем в геосинклиналях, их состав не может служить эталоном для платформенных песчаных пород вообще. Они знаменуют собой предельную стадию процесса, которая достигается лишь при стечении особых условий, подробно рассмотренных ниже.

Таблица 1 (продолжение)

проценты								Отношения							
K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Сор.	CO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	потери при прокаливании	сумма	$\frac{Al_2O_3}{SiO_2}$	$\frac{TiO_2}{Al_2O_3}$	$\frac{Al_2O_3}{Na_2O}$	$\frac{K_2O + Na_2O}{Al_2O_3}$	$\frac{K_2O}{Na_2O}$	$\frac{FeO}{Fe_2O_3}$	$\frac{CaO}{MgO}$	
2,36	0,30	0,098	0,12	3,89	0,06	2,22	99,77	0,09	0,05	21,83	0,41	7,87	0,45	2,70	
1,99	0,50	0,087	0,27	2,61	0,13	3,10	99,95	0,09	0,06	12,96	0,38	3,98	0,33	2,29	
1,91	0,46	0,218	0,27	3,27	0,33	2,83	99,93	0,10	0,07	15,56	0,33	4,15	0,58	2,33	
1,28	0,46	—	—	—	—	—	95,73	0,04	—	6,43	0,59	2,78	—	5,48	
0,39	—	—	—	2,01	—	0,65 ***	100,14	0,01	0,02	—	0,30	—	—	44,57	
4,99	1,84	0,21	—	0,54	—	0,83 ***	100,94	0,14	0,04	5,78	0,64	2,71	0,57	5,65	
1,90	3,10	0,20	—	1,30	0,40	0,70 ***	100,80	0,23	0,03	4,77	0,34	0,61	2,60	1,41	
1,32	0,45	0,08	—	5,04	0,07	1,64 ***	100,36	0,06	0,05	10,62	0,37	2,93	0,28	4,72	
4,02	3,62	0,145	—	—	—	0,75 ***	100,17	0,20	0,02	3,95	0,53	1,11	1,20	2,46	
1,24	2,78	0,36	—	—	—	1,17 ***	100,62	0,33	0,08	5,93	0,24	0,45	1,61	1,55	

Химический состав песчаных пород Русской платформы колеблется во времени в широких пределах. Эти колебания, как видно из данных табл. 1 и рис. 3, носят закономерный периодический характер. Отчетливо выражены четыре крупных цикла колебаний состава, синхронных с основными тектоническими циклами и циклами седиментации. В течение каждого из циклов состав песков закономерно изменяется в определенной последовательности. В начальные стадии циклов формируются пески, сравнительно бедные кремнеземом и богатые глиноземом и калием. К середине циклов количество SiO<sub>2</sub> увеличивается, а Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и K<sub>2</sub>O существенно снижается. В отдельные эпохи эта тенденция проявляется настолько сильно, что господствующим компонентом песков становится кремнезем. В конце циклов содержание SiO<sub>2</sub> в песках снова уменьшается, а глинозем и щелочи приобретают породообразующее значение.

Периодическим изменениям химического состава песков отвечает еще более четко выраженная периодическая смена породообразующих и акцессорных минеральных ассоциаций (табл. 2). Из сравнения графиков 4 и 5 видно, что минеральные ассоциации закономерно изменяют во времени свой состав и количественные соотношения между отдельными минералами. Эти изменения, синхронные и генетически связанные с изменениями химического состава песков, происходят под влиянием общих причин. Минеральные ассоциации начальных стадий циклов близки по своему составу к аркозам с характерным для последних высоким процентным содержанием полевых шпатов и слюд в легкой фракции и эпидота, амфибола, пироксена, рутила, анатаза, лейкоксена и рудных минералов — в тяжелой. К середине циклов аркозовые ассоциации сменяются

ассоциациями олигомиктовыми. Количество полевых шпатов, слюд, амфиболов и пироксенов в них сокращается. Увеличивается процентное содержание кварца, достигая в отдельных случаях (например, в  $C_1$ ) значений, присущих мономинеральным пескам. Вместе с тем в них растет процент устойчивых аксессуарных минералов, таких как циркон, рутил и турмалин. К концу циклов количество минералов в ассоциациях снова увеличивается, возрастает значение полевых шпатов, слюд, неустойчивых и титановых минералов и снова образуется аркозный тип минеральных ассоциаций, сходных с ассоциациями начальных стадий циклов.

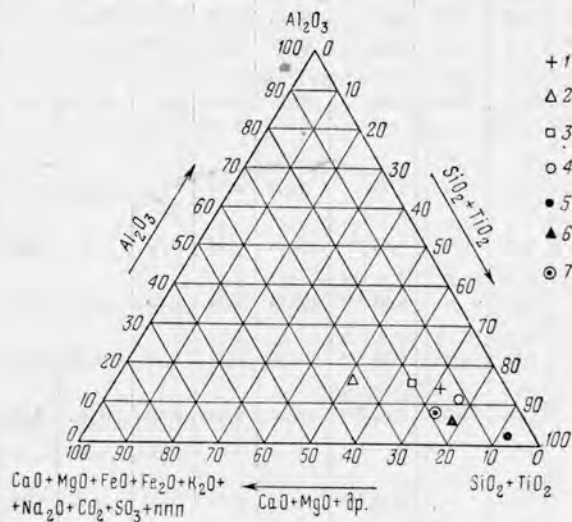


Рис. 2. Треугольник колебаний среднего состава песчаных пород:

1 — кислые магматогенные породы; 2 — основные магматогенные породы; 3 — граувакки; 4 — аркозы; 5 — ортокварциты; 6 — средний состав песков (по Кларку); 7 — пески Русской платформы

На рис. 6 изображено изменение процентного содержания суммы всех терригенных и суммы всех аутигенных минералов во времени. Кривые снова отчетливо вырисовывают периодический ход развития терригенного и аутигенного минералообразования. Терригенные минералы безраздельно господствуют в песках начальных и конечных стадий циклов (до 95—98%); в это время роль аутигенных минералов сходит почти на нет. Они приобретают пороодообразующее значение (до 20—30%) во второй половине срединных стадий циклов.

Закономерное нарастание, а затем снижение содержания аутигенных минералов, повторяющееся с верхнего протерозоя от цикла к циклу, служит убедительным доказательством того, что основная их масса формировалась в стадию седиментогенеза и раннего диагенеза за счет ресурсов морской воды. Эпигенетические источники дали бы линейное распределение аутигенных минералов по разрезу (рост с возрастом и глубиной), а не периодически повторяющееся от цикла к циклу. Этот вывод тем более справедлив, что в наиболее глубоко погруженных песках байкальского (синийского) цикла, где должен был бы проявиться максимальный суммарный эффект эпигенетического минералообразования, роль аутигенных минералов ничтожно мала (менее 3% общего содержания минералов в пробах).

Основная масса аутигенных минералов песков сосредоточена в легкой фракции, где она представлена глауконитами, карбонатами и в меньшей

мере фосфатами (рис. 4). В тяжелой фракции аутигенных минералов значительно больше (рис. 5), но учитывая весьма подчиненное значение этой фракции в общем балансе песчаных пород (табл. 2) можно считать, что абсолютное содержание аутигенных минералов весьма невелико. Они представлены здесь фосфатами, карбонатами, пиритом, гидроокислами железа, при подчиненном содержании ангидрита и железистых разностей

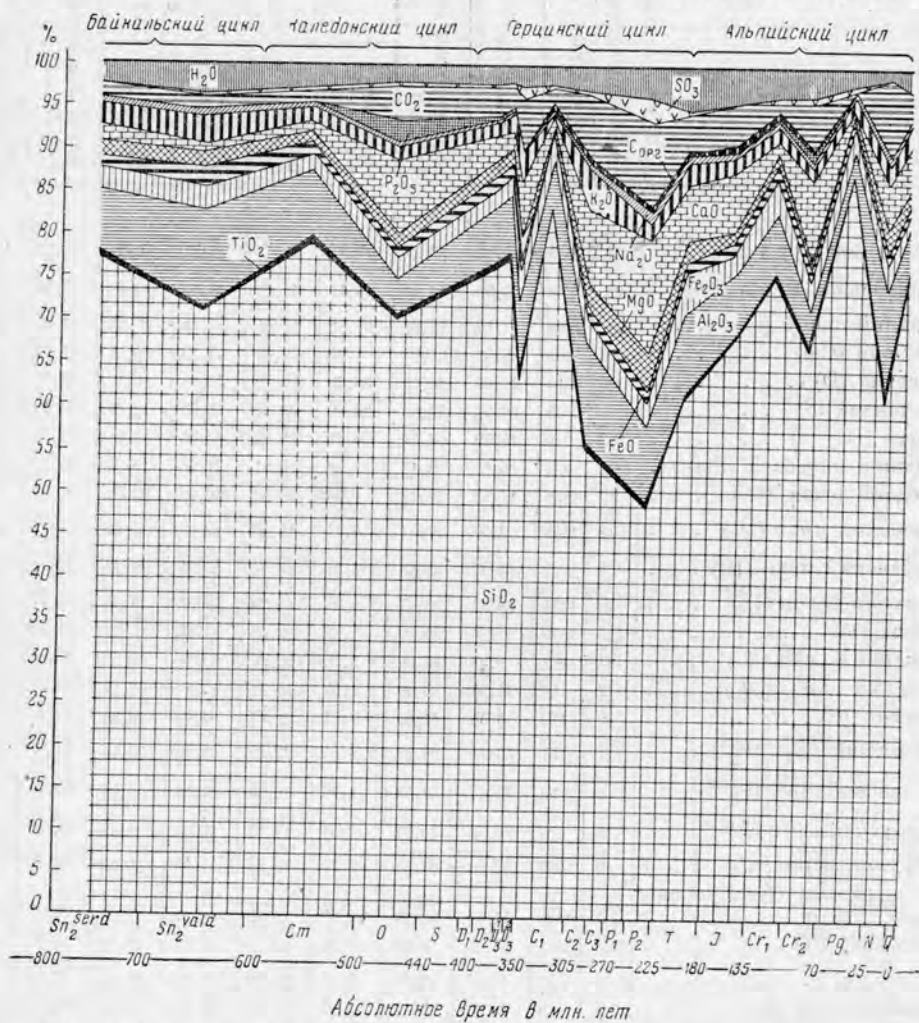


Рис. 3. Эволюция химического состава песчаных пород Русской платформы (по данным анализов средних проб)

глауконита. Периодам наибольшего развития аутигенных минералов отвечает максимальное накопление в песках таких компонентов как  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{SO}_3$  (см. табл. 1).

Периодические колебания состава песчаных пород в значительной мере определялись периодическим ходом развития тектонических процессов. Хорошо известно, что в течение тектонического цикла скорости поднятия областей сноса и скорости опускания соседних прогибов периодически и в общем параллельно изменяются от очень больших значений в начале цикла к минимальным в его середине и снова к очень большим в конце цикла [30]. Следуя за изменениями темпа поднятий и опусканий земной коры периодически меняются интенсивность эрозии, объемы выносимых

Изменение среднего минералогического состава песчаных

Система, отдел, ярус	Число средних проб	Число образцов в пробах	Растворимость, %	Нерастворимый остаток, %	Гранулометрический состав (в % к нерастворимому остатку)				Выход легкой фракции, %	Выход тяжелой фракции, %
					фракция > 0,25 мм	фракция 0,25—0,1 мм	фракция 0,1—0,01 мм	фракция < 0,01 мм		
Сердобская серия (Sn <sub>2</sub> <sup>serd</sup> )	7	335	6,71	93,29	27,27	28,33	30,71	13,69	98,52	1,48
Валдайская серия (Sn <sub>2</sub> <sup>vald</sup> )	24	718	6,52	93,48	18,15	14,92	36,06	30,87	97,48	2,52
Верхний синий (Sn <sub>2</sub> ) . . .	34	1286	7,10	92,90	19,68	18,41	34,38	27,53	97,54	2,46
Кембрий (Cm) . . . . .	18	309	6,52	92,98	4,94	24,75	43,73	26,58	97,34	2,66
Ордовик (O) . . . . .	13	214	14,90	85,10	36,20	36,40	16,83	10,87	93,24	6,66
Готландий (S) . . . . .	1	5	26,00	74,00	39,00	32,50	15,90	12,60	98,38	1,62
Силур (O + S) . . . . .	14	219	15,70	84,30	36,39	35,82	16,78	11,01	93,70	6,30
Нижний палеозой (Pz <sub>1</sub> ) . .	32	528	10,81	89,19	18,68	29,61	31,94	19,77	95,75	4,25
Средний девон (D <sub>2</sub> ) . . . .	81	1106	11,52	88,48	9,69	28,08	40,02	22,21	96,68	3,32
Франский ярус (D <sub>3</sub> <sup>1</sup> ) . . . .	88	1143	9,66	90,34	4,84	18,86	49,68	26,62	95,17	4,83
Фаменский ярус (D <sub>3</sub> <sup>2</sup> ) . . . .	8	91	17,57	82,43	6,04	19,20	40,01	34,75	96,41	3,59
Верхний девон (D <sub>3</sub> ) . . . . .	96	1234	10,33	89,67	4,94	18,82	48,88	27,26	95,27	4,73
Девон (D) . . . . .	177	2340	11,20	88,80	7,12	23,06	44,86	24,96	95,92	4,08
Нижний карбон (C <sub>1</sub> ) . . . .	83	362	5,95	94,05	7,95	22,51	50,83	18,31	97,89	2,11
Средний карбон (C <sub>2</sub> ) . . . .	12	80	24,96	75,04	1,05	19,81	47,37	31,17	93,69	6,31
Карбон (C) . . . . .	95	442	8,35	91,65	7,07	22,17	50,40	20,36	97,36	2,64
Уфимский ярус (P <sub>2</sub> <sup>uf</sup> ) . . . .	7	107	33,78	66,22	3,31	27,39	45,55	23,75	91,61	8,39
Казанский ярус (P <sub>2</sub> <sup>kaz</sup> ) . . . .	4	59	36,47	63,53	1,30	20,86	54,44	23,40	97,91	2,09
Татарский ярус (P <sub>2</sub> <sup>tat</sup> ) . . . .	8	423	29,78	70,22	3,07	12,79	56,53	27,61	98,26	1,74
Верхняя пермь (P <sub>2</sub> ) . . . . .	19	589	32,66	67,34	2,78	19,87	52,05	25,30	95,74	4,26
Средний и верхний палеозой (Pz <sub>2+3</sub> ) . . . . .	291	3371	11,67	88,33	6,92	22,71	46,99	23,38	96,37	3,63
Палеозой (Pz) . . . . .	323	3899	11,41	88,59	7,99	23,28	45,61	23,12	96,31	3,69
Триас (T) . . . . .	5	74	17,67	82,33	3,47	24,79	39,20	32,54	97,18	2,82
Нижняя юра (J <sub>1</sub> ) . . . . .	4	71	11,83	88,17	6,02	27,44	35,91	30,63	98,62	1,38
Средняя юра (J <sub>2</sub> ) . . . . .	7	40	19,50	80,50	8,38	36,77	34,26	20,59	95,81	4,19
Верхняя юра (J <sub>3</sub> ) . . . . .	12	60	18,65	81,35	9,06	13,64	47,42	29,88	95,04	4,96
Юра (J) . . . . .	23	171	17,72	82,28	8,32	23,08	41,41	27,19	95,90	4,10
Нижний мел (Cr <sub>1</sub> ) . . . . .	9	107	4,64	95,36	5,71	26,44	36,88	30,97	94,73	5,27
Верхний мел (Cr <sub>2</sub> ) . . . . .	11	83	24,56	75,44	19,08	34,34	29,73	16,85	94,22	5,78
Мел (Cr) . . . . .	20	190	15,60	84,40	13,07	30,79	32,94	23,20	94,45	5,55
Мезозой (Mz) . . . . .	48	435	16,83	83,17	9,79	26,47	37,65	26,09	95,43	4,57
Палеоген (Pg) . . . . .	4	43	4,61	95,39	7,97	51,10	24,43	16,50	99,32	0,68
Неоген (N) . . . . .	3	51	3,85	96,15	3,73	9,63	35,94	50,70	98,05	1,95
Третичная (Tr) . . . . .	10	123	5,77	94,23	6,79	31,7	31,67	29,84	98,81	1,19
Четвертичная (Q) . . . . .	8	72	14,00	86,00	21,66	28,59	28,45	21,30	97,55	2,45
Кайнозой (Kz) . . . . .	18	195	9,43	90,57	13,40	30,32	30,24	26,04	98,25	1,75
Сумма или среднее	423	5815	11,57	88,43	9,37	23,55	43,15	23,93	96,39	3,61

Таблица 2

## пород Русской платформы по стратиграфической шкале

Минералы легкой фракции, %														
кварц	опал	халцедон	полевые шпаты	слюда	хлорит	графит	обломки кремнистых пород	обломки пород	гидрокислы железа	пирит	фосфорит	глауконит	карбонаты	растительные и органические остатки
59,41	—	—	31,62	4,55	—	—	0,62	0,51	—	—	—	1,81	—	—
53,08	—	0,08	30,18	9,75	0,13	0,01	0,45	2,27	—	—	—	1,53	—	—
52,97	—	0,06	31,13	9,53	0,10	0,01	0,47	1,71	—	—	—	1,56	—	—
77,15	—	—	16,63	3,58	0,04	0,02	0,44	0,40	—	—	Следы	0,92	0,16	—
58,66	—	—	8,73	0,98	—	—	0,56	0,62	—	—	0,79	17,01	5,83	0,16
53,90	—	—	20,48	—	—	—	—	—	—	—	—	24,00	—	—
58,97	—	—	9,57	0,92	—	—	0,52	0,58	—	—	0,74	17,50	5,41	0,14
68,91	—	—	12,41	2,42	0,02	0,01	0,47	0,48	—	—	0,32	8,18	2,46	0,07
79,56	—	Следы	9,67	3,04	0,06	Следы	0,71	0,35	—	—	0,01	0,13	2,45	—
82,55	—	—	7,49	2,55	0,03	—	0,28	1,02	0,05	—	Следы	0,19	1,01	—
77,64	—	—	13,82	4,35	0,06	—	0,28	—	—	—	—	0,17	—	0,09
82,14	—	—	8,02	2,71	0,03	—	0,68	0,53	0,04	—	Следы	0,18	0,93	0,01
80,96	—	Следы	8,77	2,86	0,04	Следы	0,48	0,67	0,02	—	»	0,48	1,63	0,01
87,31	—	—	2,75	1,11	0,01	0,01	1,20	0,79	0,64	0,08	0,11	Следы	0,32	3,56
62,89	—	—	19,00	7,80	0,01	Следы	0,73	0,29	—	Следы	—	0,17	2,50	0,30
84,23	—	—	4,81	1,96	0,01	»	1,14	0,72	0,56	0,07	0,09	0,02	0,60	3,11
18,45	1,67	—	50,23	2,64	—	—	1,75	5,42	—	—	—	0,60	10,85	—
22,76	2,14	—	44,48	1,12	—	—	0,47	—	—	—	—	Следы	25,13	1,81
25,82	—	—	51,42	2,19	—	—	0,48	5,19	—	—	—	0,17	12,82	0,17
22,47	1,07	—	49,53	2,13	—	—	0,94	4,18	—	—	—	0,29	14,68	0,45
78,21	0,07	Следы	10,14	2,52	0,03	Следы	0,85	0,78	0,20	0,02	0,03	0,32	2,14	1,06
77,29	0,06	»	10,36	2,51	0,03	»	0,82	0,75	0,18	0,02	0,06	0,10	2,17	0,96
23,98	0,12	—	61,59	1,82	—	—	0,32	9,15	—	—	—	—	0,20	—
47,24	—	—	45,59	0,34	0,07	—	0,32	4,01	—	—	—	0,54	0,14	0,38
44,82	—	—	41,97	1,05	0,29	—	0,91	3,56	—	—	—	Следы	—	3,21
25,28	8,90	0,03	42,28	0,82	—	—	0,26	10,70	—	—	0,02	5,94	0,14	0,67
35,05	4,64	0,02	42,76	0,81	0,10	—	0,47	7,36	—	—	0,01	3,19	0,10	1,39
42,23	—	—	10,40	1,82	—	—	0,43	20,46	—	—	—	18,92	—	0,47
40,31	0,94	—	18,85	1,80	0,14	Следы	0,21	8,93	—	—	2,41	19,26	1,16	0,21
41,17	0,52	—	15,05	1,80	0,08	»	0,31	14,12	—	—	1,32	19,11	0,64	0,33
36,45	2,45	0,01	33,18	1,23	0,08	—	0,39	10,16	—	—	0,56	9,49	0,33	0,80
57,78	—	—	20,35	0,74	—	—	0,12	1,65	—	—	—	18,53	—	0,15
41,07	—	—	37,28	1,88	0,19	—	0,17	0,19	—	—	—	4,79	11,90	0,58
46,47	1,15	—	31,11	0,94	0,06	—	0,25	0,72	—	—	—	14,31	3,57	0,23
63,49	0,03	—	22,62	3,94	—	—	0,12	0,03	—	—	—	4,74	2,58	—
54,40	0,65	—	27,34	2,72	0,03	—	0,19	0,41	—	—	—	10,06	3,13	0,13
69,71	0,35	0,01	15,34	2,93	0,04	Следы	0,62	2,00	0,13	0,02	0,11	2,47	1,83	0,83

Система, отдел, ярус	Минералы								
	циркон	рутил	турмалин	монацит	ксенохим	корунд	шпинель	гранат	Ставролит
Сердобская серия ( $Sn_2^{serd}$ )	8,40	0,59	4,32	0,01	—	Следы	—	2,14	0,04
Валдайская серия ( $Sn_2^{vald}$ )	13,51	1,70	6,70	0,17	—	—	0,21	8,47	0,98
Верхний синий ( $Sn_2$ ) . . . . .	13,73	1,59	6,23	0,12	—	Следы	0,15	7,29	0,74
Кембрий (Cm) . . . . .	11,87	2,42	5,20	0,04	—	»	0,01	2,87	0,36
Ордовик (O) . . . . .	16,91	5,14	7,48	0,16	—	—	Следы	4,12	1,44
Готландий (S) . . . . .	5,12	0,68	2,04	Следы	—	—	—	10,85	1,04
Силур (O + S) . . . . .	16,07	4,83	7,10	0,15	—	—	Следы	4,60	1,41
Нижний палеозой ( $Pz_1$ ) . . . . .	13,68	3,47	6,03	0,09	—	Следы	0,01	3,63	0,82
Средний девон ( $D_2^1$ ) . . . . .	12,90	1,99	9,02	0,01	Следы	»	0,08	4,05	1,75
Франский ярус ( $D_3^1$ ) . . . . .	16,88	3,08	9,48	0,04	»	0,01	0,02	2,26	2,01
Фаменский ярус ( $D_3^2$ ) . . . . .	14,19	3,34	11,04	Следы	—	—	Следы	4,66	3,21
Верхний девон ( $D_3$ ) . . . . .	16,66	3,10	9,61	0,04	Следы	0,01	0,01	2,46	2,11
Девон (D) . . . . .	14,94	2,60	9,34	0,03	»	Следы	0,04	3,19	1,95
Нижний карбон ( $C_1$ ) . . . . .	7,17	2,02	2,17	Следы	—	—	0,01	0,35	0,81
Средний карбон ( $C_2$ ) . . . . .	7,18	2,93	3,02	0,04	—	—	0,15	6,21	0,34
Карбон (C) . . . . .	7,17	2,13	2,28	0,01	—	—	0,02	1,08	0,75
Уфимский ярус ( $P_2^{uf}$ ) . . . . .	2,11	1,52	1,02	—	—	—	—	2,95	0,15
Казанский ярус ( $P_2^{kaz}$ ) . . . . .	2,42	2,09	1,91	—	—	—	0,06	3,76	0,59
Татарский ярус ( $P_2^{tat}$ ) . . . . .	3,35	2,81	2,17	Следы	—	—	—	6,57	0,45
Верхняя пермь ( $P_2$ ) . . . . .	2,70	2,19	1,69	»	—	—	0,01	4,65	0,37
Средний и верхний палеозой ( $Pz_{2+3}$ ) . . . . .	11,60	2,42	6,53	0,02	Следы	Следы	0,03	2,60	1,45
Палеозой (Pz) . . . . .	11,81	2,52	6,48	0,03	»	»	0,03	2,70	1,39
Триас (T) . . . . .	3,59	2,20	1,34	—	—	—	—	2,34	0,57
Нижняя юра ( $J_1$ ) . . . . .	3,64	2,92	2,56	—	—	—	—	1,41	0,06
Средняя юра ( $J_2$ ) . . . . .	5,10	1,94	0,89	Следы	—	—	0,14	0,39	0,63
Верхняя юра ( $J_3$ ) . . . . .	8,40	3,27	2,41	—	—	Следы	—	1,19	0,24
Юра (J) . . . . .	6,57	2,81	1,97	Следы	—	»	0,03	0,98	0,33
Нижний мел ( $Cr_1$ ) . . . . .	9,00	4,08	4,33	—	—	—	Следы	7,75	2,25
Верхний мел ( $Cr_2$ ) . . . . .	4,78	3,66	2,20	—	—	Следы	—	3,27	0,49
Мел (Cr) . . . . .	6,68	3,85	3,18	Следы	—	»	Следы	5,29	1,29
Мезозой (Mz) . . . . .	6,30	3,18	2,40	»	—	»	0,02	2,92	0,75
Палеоген (Pg) . . . . .	4,91	2,33	2,07	»	—	—	Следы	3,89	1,12
Неоген (N) . . . . .	3,71	3,63	3,17	—	—	—	3,83	8,03	1,25
Третичная (Tr) . . . . .	5,81	4,37	2,81	Следы	—	—	1,24	6,37	1,28
Четвертичная (Q) . . . . .	7,70	2,68	3,60	»	—	Следы	0,02	12,80	3,76
Кайнозой (Kz) . . . . .	6,65	3,62	3,16	»	—	»	0,70	9,22	2,43
Сумма или среднее	11,12	2,57	5,86	0,03	Следы	Следы	0,07	3,37	1,31

Таблица 2 (продолжение)

тяжелой фракции, 10 <sup>-2</sup> %													
диопсид	спиллиманит	андалузит	хлоритонд	актинозит	тремозит	анапат	эпидот	амфибол	широксен	сфен	анагаз	брукит	лейкоксен
—	Следы	—	—	0,01	—	2,34	0,36	0,35	Следы	0,20	4,23	0,01	4,47
0,06	—	0,01	0,01	—	—	2,03	3,47	1,17	0,01	0,64	16,50	0,02	14,63
0,04	Следы	Следы	0,01	Следы	—	2,61	2,88	1,10	Следы	0,62	13,05	0,01	12,66
0,01	—	—	—	—	—	1,04	0,32	0,80	0,01	0,26	8,67	0,05	14,91
сл.	—	—	—	—	—	1,23	4,33	2,24	Следы	0,63	0,35	Следы	7,39
0,49	—	—	Следы	—	—	Следы	0,16	0,75	—	0,33	1,23	»	4,86
0,04	—	—	»	—	—	1,14	4,02	2,14	Следы	0,61	0,42	»	7,21
0,02	—	—	»	—	—	1,09	1,94	1,39	»	0,42	5,06	0,03	11,54
0,16	—	—	»	Следы	—	0,71	0,39	0,08	0,11	0,55	8,85	0,22	13,08
0,30	—	—	0,65	—	—	0,66	0,30	0,18	0,05	0,31	11,04	0,01	50,93
2,45	Следы	—	—	—	—	4,27	0,79	0,47	Следы	0,36	3,03	—	3,55
0,48	»	—	0,60	—	—	0,96	0,34	0,20	0,04	0,32	10,38	0,01	46,98
0,33	»	—	0,32	Следы	—	0,85	0,37	0,15	0,07	0,43	9,70	0,10	31,47
0,75	0,02	—	Следы	—	—	0,08	0,19	0,42	0,15	0,18	1,27	0,01	10,70
0,32	—	—	»	—	—	4,25	0,22	0,03	Следы	0,20	2,53	0,02	22,35
0,69	0,02	—	»	—	—	0,60	0,20	0,37	0,13	0,18	1,42	0,01	12,16
0,03	—	—	—	—	—	2,11	4,23	0,01	0,13	0,58	0,72	Следы	5,21
0,06	Следы	—	—	0,14	Следы	1,62	20,71	1,15	0,52	1,11	0,74	»	3,27
0,24	—	—	Следы	0,10	»	2,58	35,38	0,27	1,26	0,93	1,51	—	6,70
0,12	Следы	—	»	0,07	»	2,20	20,81	0,36	0,69	0,84	1,06	Следы	5,43
0,44	»	—	0,20	Следы	»	0,84	1,65	0,23	0,13	0,38	6,42	0,07	23,47
0,39	»	Следы	0,18	—	—	0,87	1,67	0,35	0,12	0,38	6,29	0,06	22,28
0,50	—	—	—	—	—	1,36	52,41	—	2,41	0,38	1,71	Следы	13,05
0,34	—	—	Следы	—	—	1,11	0,09	—	—	0,27	1,25	»	12,91
0,35	—	—	0,32	—	—	0,55	19,73	0,29	0,76	0,08	0,52	0,02	11,79
0,42	—	—	0,01	—	—	0,06	2,90	—	0,04	0,11	1,11	0,02	9,83
0,39	—	—	0,10	—	—	0,39	7,53	0,09	0,25	0,13	0,96	0,02	10,96
3,24	0,19	Следы	—	—	—	0,36	10,36	1,11	0,03	1,50	1,97	0,01	8,24
0,75	Следы	—	—	0,02	—	0,19	1,56	0,02	0,13	0,02	1,53	0,01	5,09
1,87	0,03	Следы	Следы	0,01	—	0,27	5,52	0,51	0,09	0,69	1,73	0,01	6,50
1,02	0,04	—	0,05	—	—	0,44	11,37	0,25	0,41	0,39	1,36	0,01	9,32
1,53	0,71	—	0,31	—	—	0,09	10,06	1,01	0,08	1,23	0,44	Следы	4,83
0,96	2,90	—	0,27	—	—	3,04	83,95	4,37	0,41	2,06	4,50	»	13,23
2,35	1,82	—	0,20	—	—	0,95	35,12	2,35	0,85	1,26	1,74	»	9,11
2,45	0,94	—	—	0,17	—	1,36	20,23	49,00	29,01	1,24	1,65	»	5,20
2,39	1,43	—	0,11	0,07	—	1,13	28,50	23,08	13,36	1,25	1,70	»	7,46
0,52	0,07	Следы	0,15	0,01	Следы	0,97	4,01	1,36	0,67	0,44	6,08	0,05	19,41

Система, отдел, ярус	Минералы тяжелой							
	магнетит, титано-магнетит, ильменит	гематит	хромит	лимонит	гидрокислы железа	слюда	хлорит	обломки пород
Сердобская серия ( $Sn_2^{serd}$ )	3,25	0,02	—	—	17,83	34,29	—	—
Валдайская серия ( $Sn_2^{vald}$ )	10,07	0,18	—	0,01	30,86	44,26	1,29	—
Верхний синий ( $Sn_2$ ) . . .	9,61	0,17	—	Следы	40,20	49,00	0,90	—
Кембрий (Cm) . . . . .	6,72	—	—	—	11,92	6,43	0,17	—
Ордовик (O) . . . . .	5,63	—	—	—	42,92	1,83	4,66	—
Готландий (S) . . . . .	3,31	—	—	—	—	—	—	—
Силур (O + S) . . . . .	5,46	—	—	—	39,85	1,60	4,33	—
Нижний палеозой ( $Pz_1$ ) . .	6,17	—	—	—	24,14	4,19	1,99	—
Средний девон ( $D_2$ ) . . . .	31,12	5,29	—	—	21,80	11,16	0,41	—
Франский ярус ( $D_3^1$ ) . . . .	50,19	2,55	Следы	—	16,14	32,52	0,02	—
Фаменский ярус ( $D_3^2$ ) . . . .	29,45	—	—	—	24,53	35,18	0,07	0,08
Верхний девон ( $D_3$ ) . . . .	48,46	2,34	Следы	—	16,84	32,74	0,02	0,01
Девон (D) . . . . .	40,53	3,69	»	—	19,11	22,86	0,19	Следы
Нижний карбон ( $C_1$ ) . . . .	10,02	2,91	»	—	76,20	7,14	0,01	—
Средний карбон ( $C_2$ ) . . . .	18,00	0,07	—	—	18,42	61,69	—	—
Карбон (C) . . . . .	11,02	2,55	Следы	—	68,87	14,04	0,01	—
Уфимский ярус ( $P_2^{uf}$ ) . . . .	13,06	4,34	1,46	—	41,18	3,50	—	—
Казанский ярус ( $P_2^{kaz}$ ) . . .	8,04	—	0,23	—	5,79	4,51	—	—
Татарский ярус ( $P_2^{tat}$ ) . . . .	19,09	4,22	0,25	—	39,27	8,98	0,02	—
Верхняя пермь ( $P_2$ ) . . . . .	14,54	3,38	0,69	—	32,98	6,02	0,01	—
Средний и верхний палеозой ( $P_{2+3}$ ) . . . . .	29,20	3,30	0,05	—	36,26	18,88	0,12	Следы
Палеозой (Pz) . . . . .	26,92	2,97	0,04	—	35,06	17,43	0,31	»
Триас (T) . . . . .	46,60	0,61	0,10	—	57,64	9,88	—	—
Нижняя юра ( $J_1$ ) . . . . .	5,31	—	—	—	20,97	23,46	—	—
Средняя юра ( $J_2$ ) . . . . .	12,94	—	—	—	32,20	4,79	—	0,01
Верхняя юра ( $J_3$ ) . . . . .	10,32	—	0,06	—	68,45	2,44	—	8,51
Юра (J) . . . . .	10,24	—	0,03	—	49,16	6,81	—	4,44
Нижний мел ( $Cr_1$ ) . . . . .	19,28	—	—	—	13,17	1,90	0,37	0,14
Верхний мел ( $Cr_2$ ) . . . . .	16,02	—	—	—	43,84	2,63	—	—
Мел (Cr) . . . . .	17,49	—	—	—	30,04	2,30	0,17	0,06
Мезозой (Mz) . . . . .	17,05	0,06	0,03	—	42,08	5,25	0,07	2,16
Палеоген (Pg) . . . . .	13,01	—	—	—	0,84	Следы	Следы	—
Неоген (N) . . . . .	27,83	—	—	—	5,92	2,59	1,37	—
Третичная (Tr) . . . . .	22,50	—	—	—	2,16	0,84	0,41	—
Четвертичная (Q) . . . . .	23,29	0,64	—	—	20,18	22,83	Следы	—
Кайнозой (Kz) . . . . .	22,85	0,28	—	—	10,22	10,62	0,23	—
Сумма или среднее	24,23	2,30	0,03	Следы	35,21	18,29	0,34	0,25

Таблица 2 (окончание)

Фракции, 10 <sup>-2</sup> %										Отношения		
халькопирит и др. сульфиды	пирит	сфалерит	флюорит	глаукозит	фосфорит	ангидрид	барит	карбонаты	ярозит	кварц	полевые шпаты	кварц + кремнистые породы + полевые шпаты + обломки пород
—	4,96	—	—	0,30	0,02	—	0,15	60,33	—	1,88	6,20	1,87
0,02	48,49	—	—	0,09	—	—	0,60	47,09	—	1,76	13,29	1,65
0,02	36,72	—	—	0,41	Следы	—	0,46	45,13	—	1,70	18,20	1,63
Следы	21,27	0,60	—	0,02	3,70	—	12,55	154,28	—	4,64	41,57	4,56
—	52,88	—	—	7,91	440,03	—	13,82	44,65	—	6,72	14,08	6,33
—	129,60	—	—	—	1,53	—	Следы	—	—	2,63	20,48	2,63
—	58,36	—	—	7,35	408,71	—	12,83	41,46	—	6,10	16,50	5,80
Следы	37,50	0,34	—	3,22	180,89	—	12,67	104,92	—	5,55	25,85	5,38
—	34,77	—	—	Следы	8,75	2,88	0,27	159,96	2,02	8,23	27,63	8,01
2,18	18,91	0,03	—	»	15,64	—	0,05	246,51	—	11,02	7,34	9,73
—	34,31	—	0,02	—	0,09	—	0,44	183,83	—	5,62	13,82	5,64
2,00	20,19	0,03	Следы	Следы	14,34	—	0,08	241,29	—	10,24	15,13	9,69
1,08	26,86	0,02	»	»	11,79	1,32	0,17	204,07	0,92	9,23	13,09	8,63
5,09	75,57	—	—	—	Следы	—	Следы	7,59	0,23	31,75	3,48	25,00
—	46,48	—	—	—	0,11	—	—	436,10	—	3,31	65,52	3,30
4,45	71,89	—	—	—	0,01	—	Следы	61,71	0,20	17,51	6,68	15,44
—	21,33	—	—	0,46	0,13	728,52	3,59	0,39	—	0,37	9,27	0,36
—	83,86	—	—	—	0,11	—	47,52	19,06	—	0,51	44,48	0,52
—	33,08	—	—	—	—	—	4,89	—	—	0,50	9,91	0,46
—	39,44	—	—	0,17	0,07	268,40	13,39	4,15	—	0,45	11,85	0,44
2,11	42,40	0,01	Следы	0,01	7,18	18,33	0,99	144,69	0,63	7,71	13,00	7,24
1,90	41,90	0,04	»	0,33	24,39	16,51	2,15	140,62	0,57	7,46	13,81	7,03
—	8,49	—	—	—	0,50	—	5,83	70,11	—	0,39	6,73	0,34
—	26,53	—	—	—	—	—	0,25	35,18	—	1,04	11,37	0,96
—	181,59	—	—	—	—	—	—	144,42	—	1,07	11,79	1,00
Следы	33,27	—	—	18,63	1,34	—	1,43	261,29	—	0,60	3,95	0,48
»	108,54	—	—	9,72	0,70	—	0,79	186,39	—	0,82	5,81	0,71
—	51,14	—	—	0,46	1,06	—	0,24	384,81	—	4,06	0,51	1,38
—	75,38	—	—	135,76	72,86	—	3,74	203,79	—	2,14	2,11	1,46
—	64,47	—	—	74,88	40,55	—	2,17	285,24	—	2,73	1,07	1,42
—	79,76	—	—	35,86	17,28	—	1,89	215,47	—	1,10	3,20	0,85
—	12,25	—	—	0,21	—	—	—	6,09	—	2,84	12,33	2,63
—	8,22	—	—	0,13	Следы	—	0,13	9,83	—	1,10	196,21	1,10
—	10,25	—	Следы	0,15	—	—	0,08	5,39	—	1,49	43,21	1,47
Следы	2,99	—	—	—	1,51	—	—	31,81	—	2,81	754,00	2,81
»	7,02	—	Следы	0,08	0,67	—	0,05	17,13	—	1,98	66,68	1,95
1,46	44,32	0,03	Следы	4,33	20,61	12,61	1,89	136,30	0,43	4,54	7,67	4,06

механических продуктов и скорости их захоронения. Вследствие этого в эпохи быстрых поднятий геосинклинальных горных хребтов (начало циклов) образуются большие массы неразложившегося обломочного материала с характерными аркозовыми либо граувакковыми ассоциациями терригенных минералов и быстро захороняются в соседних, интенсивно погружающихся платформенных прогибах. В срединных стадиях циклов с затуханием тектонических движений в геосинклинальных областях привнос неразложившегося геосинклинального материала почти прекращается. Интенсивность поднятий платформенных областей сноса также становится минимальной. Здесь возникают условия, благоприятные для глубокого разложения минералов кристаллических пород щитов и осадочных пород на их склонах. В медленно прогибающиеся платформенные бассейны выносятся олигомиктовые ассоциации минералов различной зрелости, вплоть до мономинеральных, которые затем длительное время перемываются на дне моря, прежде чем устойчиво закрепиться в осадке. В конце циклов с возникновением новых горных поднятий, но уже в других местах там, где завершилось развитие следующей генерации геосинклиналей, снова усиливается привнос на платформу недоразложившегося геосинклинального материала с аркозовыми либо граувакковыми ассоциациями минералов. При этом минералогический и химический состав терригенного материала качественно изменяется вследствие петрографической неоднородности геосинклинальных провинций разного географического положения и возраста. Поток терригенного материала быстро выводится из сферы выветривания на суше и действия волн на дне моря благодаря увеличению темпа погружения платформенных прогибов, гяготеющих к молодым складчатым сооружениям [26]. Происходившую от цикла к циклу смену положения зон активных геосинклинальных поднятий и примыкающих к ним платформенных прогибов следует считать основной причиной миграции на площади платформы зон накопления неразложившегося полимиктового материала, сравнительно бедного кремнеземом, но богатого глиноземом, щелочами, щелочными землями и железом.

Намеченная последовательность периодических изменений состава песчаных пород испытывала иногда значительные отклонения вследствие наложения колебаний второго порядка, которые в зависимости от интенсивности и знака тектонических движений, а также от характера климатических условий алгебраически суммировались и в одних случаях предельно усиливали эффект воздействия агентов выветривания на исходный материал, а в других — сводили его до минимума. Так, например, в яснополянское время нижнего карбона, т. е. в срединную стадию герцинского цикла, медленные движения равнинных платформенных областей сноса и очень малые скорости прогибания и седиментации совпали во времени с установлением на платформе условий влажного тропического климата. Такое сочетание увеличило интенсивность процессов глубокого разложения материнских пород и привело к образованию характерной ассоциации каолиновых глин, бокситов и мономинеральных кварцевых песков [34]. Противоположный пример дают верейские пески среднего карбона, также формировавшиеся в середине герцинского цикла. Их накопление происходило в условиях оживления поднятий западных и северо-западных областей сноса (включая Балтийский щит), которое сопровождалось аридизацией климата. Такое сочетание условий привело к образованию олигомиктовых песков, близких по составу к аркозовым, возникающим обычно на платформе в начальные и конечные стадии циклов.

Периодические изменения режима колебательных движений земной коры влекут за собой смену трансгрессий и регрессий, перемещение фа-

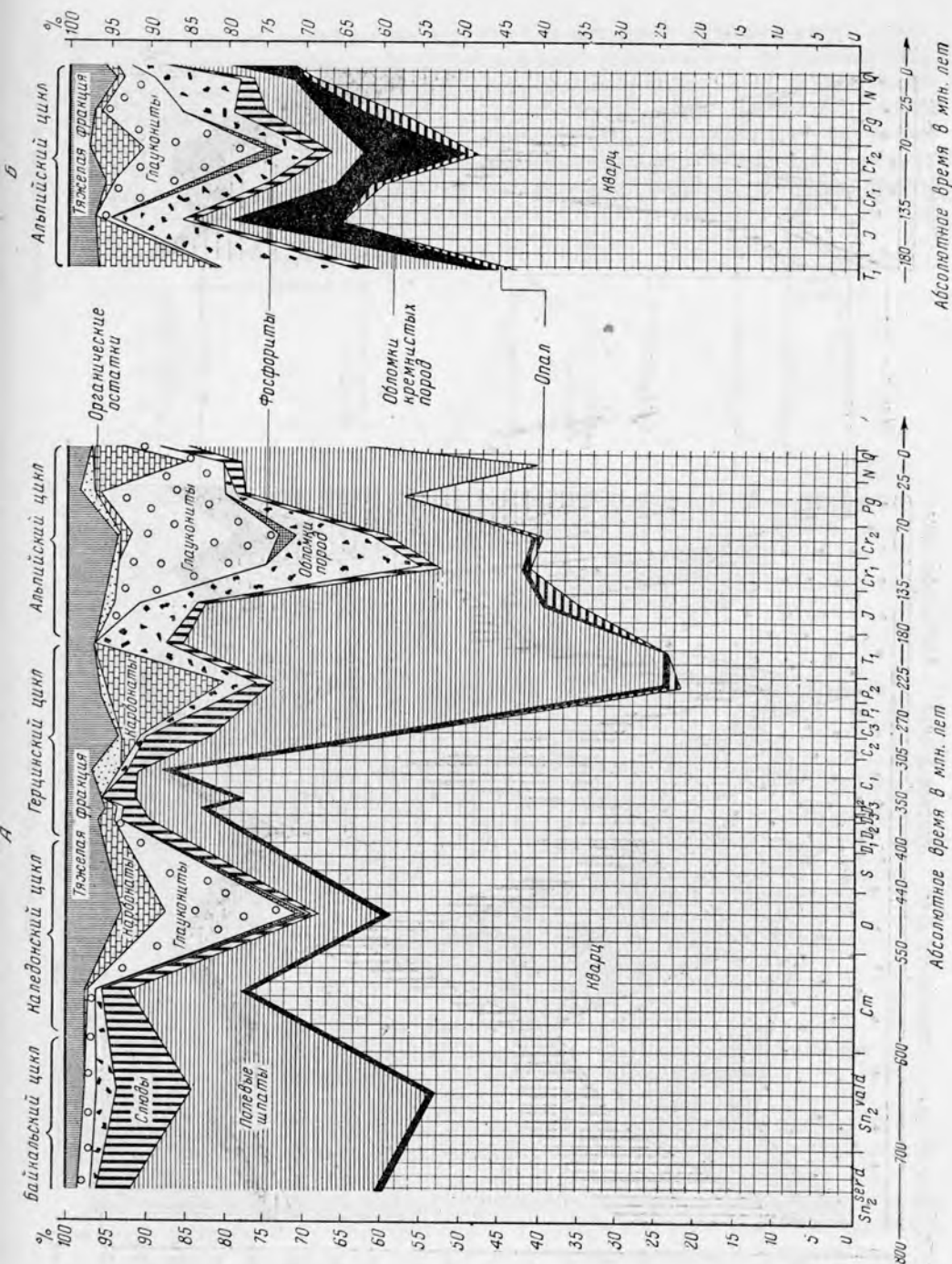


Рис. 4. Эволюция минералогического состава песчаных пород Русской платформы (А — по данным анализов средних проб и В — литературным источникам)

Абсолютное время в млн. лет

Абсолютное время в млн. лет

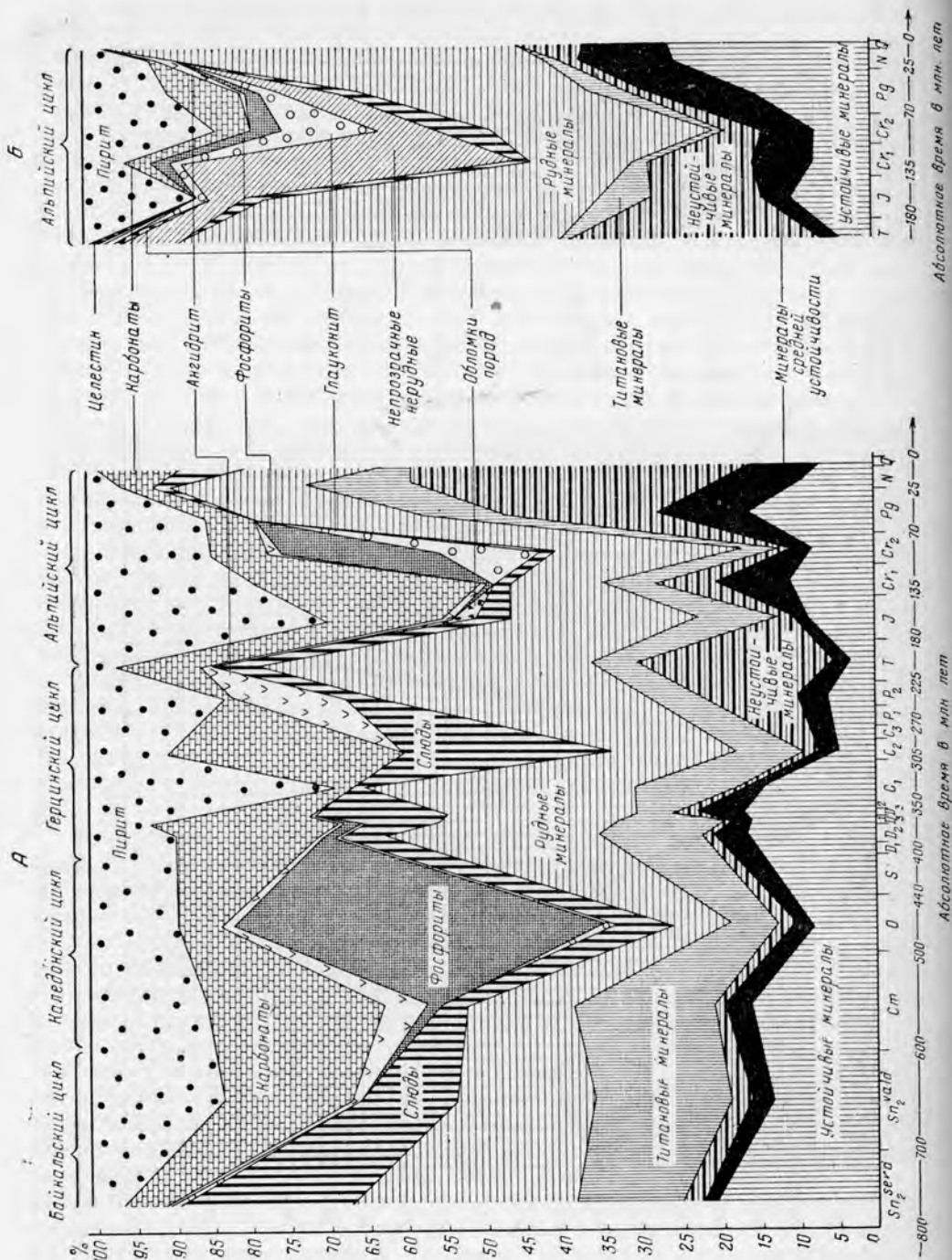


Рис. 5. Эволюция минералогического состава тяжелой фракции песчаных пород Русской платформы (А — по данным анализов средних проб и Б — литературным источникам)

циальных зон, изменение конфигурации и размеров областей сноса и областей накопления осадков [4, 30] и как следствие этого — то увеличение, то сокращение дальности переноса терригенного материала. В известной мере сопряженно с тектоническими переменами и в значительной степени в зависимости от них изменяются и климатические условия на земной поверхности. Совокупность этих взаимосвязанных перемен определяет закономерную смену формаций осадочных горных пород в течение цикла

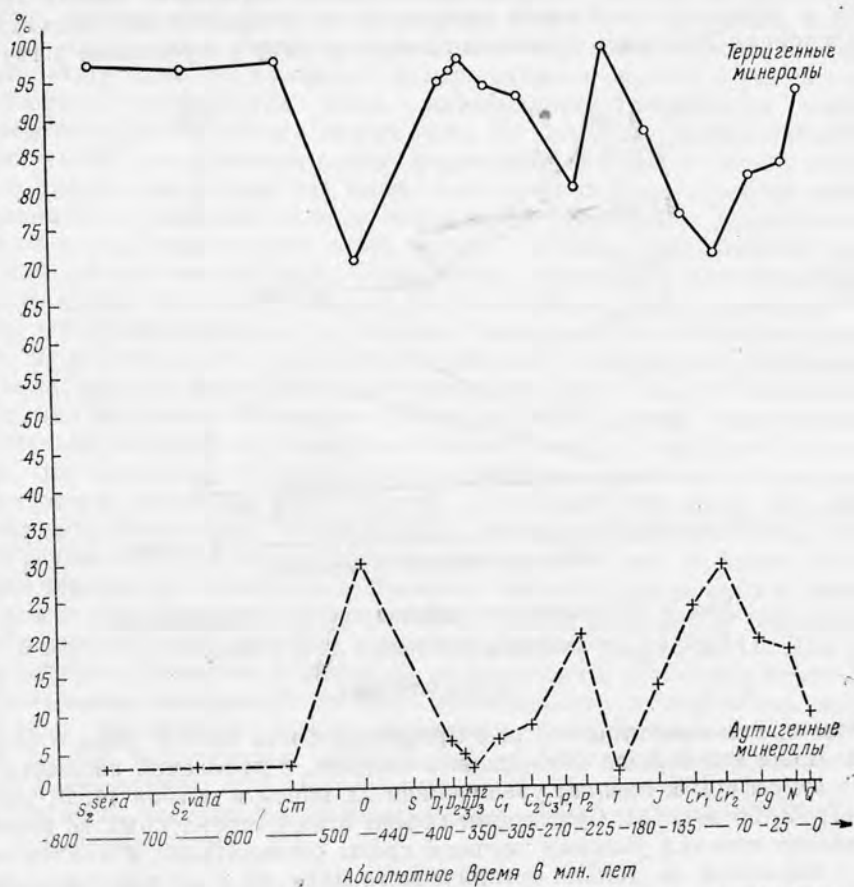


Рис. 6. Изменение во времени содержания терригенных и аутигенных минералов в песчаных породах Русской платформы

[4, 30, 39, 40, 49, 50]. Они же, как мы видели, являются основной причиной не менее закономерного периодического изменения минеральных ассоциаций песчаных пород.

Наступило время, наряду с углублением учения о формациях горных пород, разработать теоретические основы учения о минеральных ассоциациях как о закономерном и естественном сочетании (парагенезисе) минералов, образующихся в близких тектонических, климатических и геохимических условиях среды выветривания и осадконакопления. Каждая минеральная ассоциация, подобно формации горных пород, отвечает определенной стадии развития структурных зон земной коры и климата и включает характерный для нее комплекс минералов, в том числе и практически ценных (чистые кварцевые пески, россыши титановых минералов, монацитов и т. д.).

Периодически повторяющиеся от цикла к циклу тектонические события имеют своим следствием изменение положения главных источников

сноса и соответственно изменение петрографического состава питающих провинций. Вместе с тем с течением времени под осадочным покровом по-гребаются более древние области сноса, сокращая площадь выходов на земную поверхность кристаллического субстрата (рост стратисферы). Поднимаясь вверх по ступенькам геологической лестницы, мы обнаруживаем еще до конца не расшифрованные следы необратимых преобразований структуры и состава земной коры, выразившиеся в постепенном росте платформ, сокращении общей площади подвижных поясов земной коры и областей проявления глубинного и поверхностного магматизма. Современная геохимия ставит нас лицом к лицу с проблемой дегазации

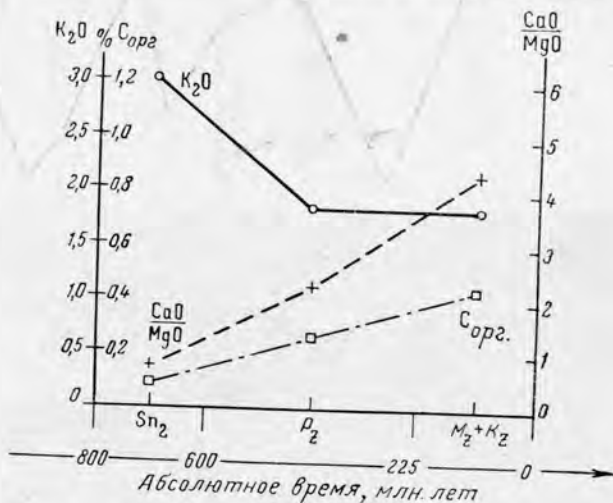


Рис. 7. Изменение во времени среднего содержания  $K_2O$ ,  $C_{орг}$  и величины отношения  $\frac{CaO}{MgO}$  в песках Русской платформы

мантии и, как следствие этого, с проблемой роста земной коры и ее гранитизацией под толщей материковых осадков, с проблемой эволюции состава атмосферы и океана, увеличением их массы и объема [4, 9, 10, 22, 29, 47, 52, 56, 60, 61]. Суммарный эффект этих направленных во времени процессов изменял условия внешней среды седиментации и явился причиной эволюции не только органического мира, но и осадкообразования. В ходе времени появлялись новые типы осадочных пород и исчезали старые, не соответствовавшие изменившимся условиям. Вместе с тем некоторые породы, такие как карбонаты и глины, в течение очень длительных этапов геологической истории, сохраняя свой тип, испытывали качественные изменения химического и минералогического состава [11, 12, 13, 28, 46, 54, 63].

На фоне доминирующих периодических колебаний едва улавливаются следы необратимого изменения химического и минералогического состава песков. Они выражены значительно слабее, чем эволюционные изменения состава карбонатных пород и глин, хотя и обнаруживают общие с ними тенденции. В песках следы качественных эволюционных преобразований настолько затухают резкими периодическими колебаниями, что их удается подметить, рассматривая лишь очень крупные интервалы, равные по длительности геологическим эрам. Кривые, построенные именно для таких крупных отрезков времени, вскрывают некоторые общие тенденции (рис. 7). Прежде всего это уменьшение содержания калия от древних к молодым пескам, установленное ранее для глинистых пород

[12]. Уменьшается также содержание  $TiO_2$  и  $Al_2O_3$  (см. табл. 1). В ходе геологического времени в песках растет количество органического вещества, что связано, по-видимому, с общим ростом массы живого вещества в биосфере. Растет также величина отношения  $CaO/MgO$ . Причины этого роста, общие для всех осадочных пород стратисферы, рассмотрены ранее в другой работе [13].

Распределение во времени некоторых минералов позволяет расшифровать форму тех необратимых эволюционных изменений химического состава песков, которые были подмечены выше. Так, например, высокие содержания калия в синийских песках и последующее уменьшение содержания этого элемента в палеозое и мезо-кайнозое связано с уменьшением процентного содержания слюд, максимальное количество которых сосредоточено в синийских песках (рис. 8). Обратные соотношения устанавливаются для обломков пород, количество которых в песках альпийского цикла в несколько раз выше, чем в песках более древних циклов. Тенденция к снижению содержания слюд и увеличению количества обломков пород представляет собой прямое следствие уменьшения площади выходов кристаллического фундамента, сложенного преимущественно гранитоидами, богатыми слюдами, и постепенного роста осадочного покрова. От древних песков к молодым уменьшается количество анатаза (рис. 9) и суммарное содержание устойчивых акцессорных минералов—циркона, рутила, турмалина и монацита (рис. 10, табл. 2). Гораздо более отчетливо выражена тенденция к прогрессивному росту содержания неустойчивых минералов, таких как апатит, эпидот, амфиболы и пироксены. Эти минералы не выдерживают испытания временем и основная их масса почти полностью уничтожается в процессе эпигенеза (см. ниже). Суммарное содержание неустойчивых минералов увеличивается почти в 30 раз от синия к четвертичному времени. На рис. 10 видно, что эта общая тенденция осложняется пиками в начале и конце циклов и минимумами в срединных стадиях, причины которых были рассмотрены выше. Необратимость этого процесса хорошо отображается на рис. 11. Для каждого интервала времени от синия до четвертичного времени ширина прямоугольников отображает процент встречаемости в изученных пробах типичных устойчивых, среднеустойчивых и неустойчивых минералов. Этот график подтверждает правильность наблюдений Петтиджона [59], А. В. Копелиовича, А. Г. Коссовской, В. Д. Шутова [20] и многих других, согласно которым число минеральных видов увеличивается от древних к молодым слоям.

## 2. ВЛИЯНИЕ КЛИМАТА, ФАЦИАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ, ДАЛЬНОСТИ ПЕРЕНОСА И ГЛУБИНЫ ЗАХОРОНЕНИЯ НА СОСТАВ ПЕСЧАНЫХ ПОРОД

Исходя из поставленной задачи, была применена статистическая методика осреднения результатов химических и минералогических анализов [28, 32], позволившая свести к немногим крупным категориям все многообразие климатических условий и природных фациальных обстановок, неоднократно изменявшихся за последние 800 млн. лет. Комбинация трех основных типов климатических условий (ледовые, аридные и гумидные) и трех важнейших типов фациальных обстановок (континентальные, прибрежно-морские и пелагические) с дополнительным выделением аридной лагунной обстановки дала при расчетах 17 вариантов состава песков, сопоставленных друг с другом в табл. 3 и 4.

Сначала остановимся на влиянии климата. Совершенно очевидно, что периодически развивающиеся тектонические процессы и создаваемый ими рельеф не способны непосредственно воздействовать на хи-

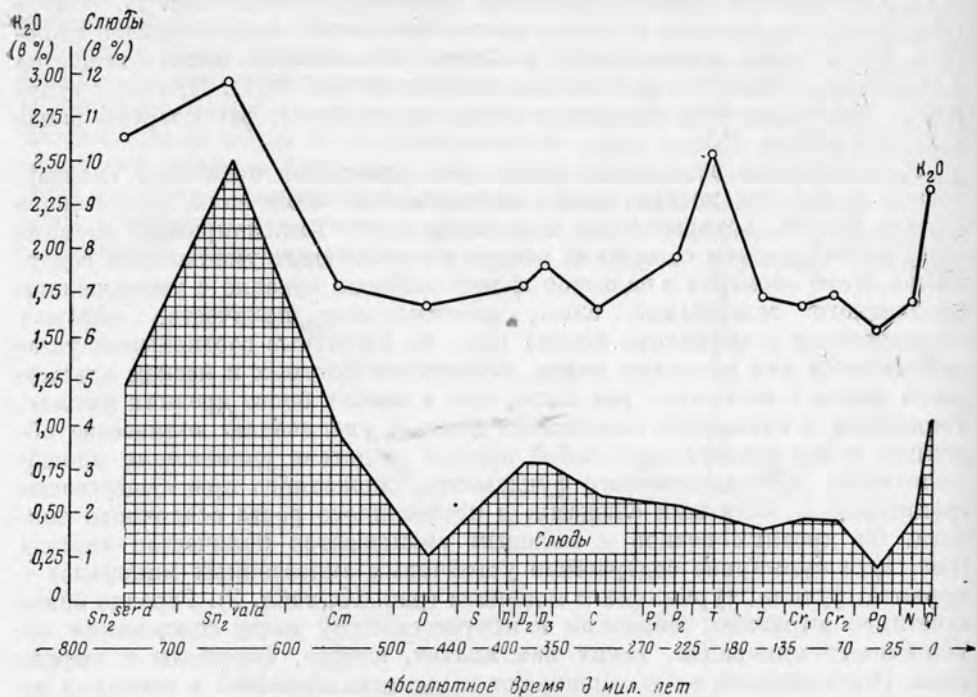


Рис. 8. Изменение во времени среднего содержания  $K_2O$  и слюд в песках Русской платформы

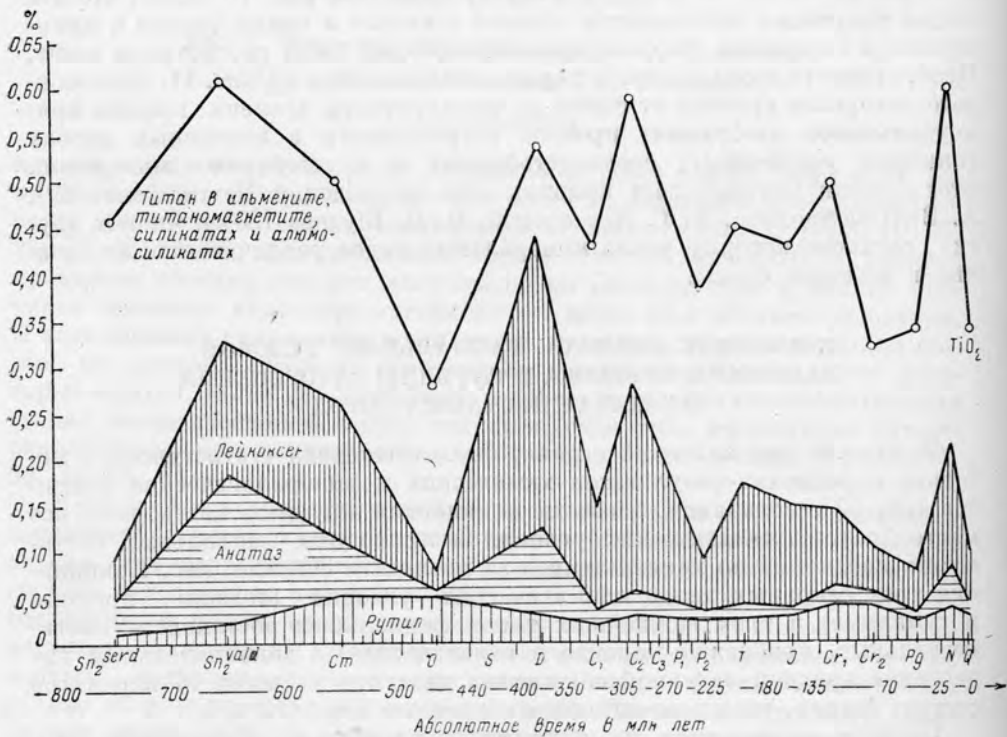


Рис. 9. Изменение во времени среднего содержания  $TiO_2$  и титановых минералов в песках Русской платформы

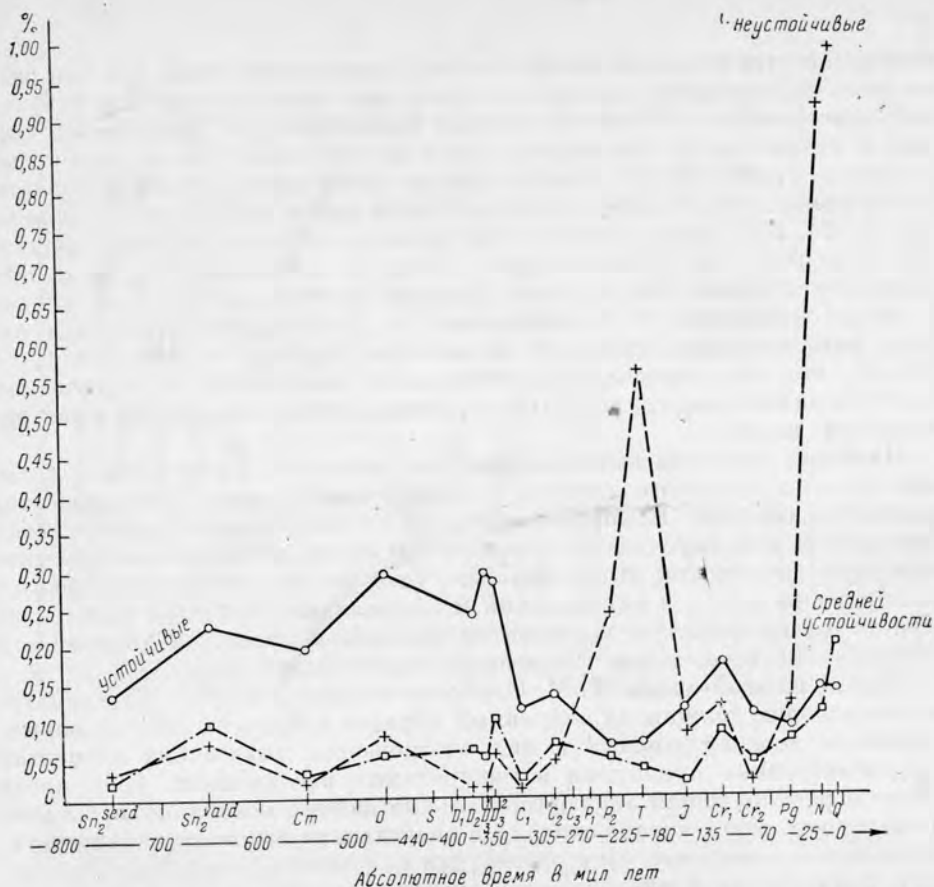


Рис. 10. Изменение во времени среднего содержания устойчивых минералов (циркон, рутил, турмалин и др.), среднеустойчивых минералов (гранат, ставролит, дистен, силиманит и др.) и неустойчивых минералов (широксен, амфиболы, эпидот и апатит) в песках Русской платформы

Система, отдел, тяжёлые минералы	Sn <sub>2</sub>		Ст	О	D <sub>2</sub>	D <sub>3</sub> <sup>1</sup>	D <sub>3</sub> <sup>2</sup>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	P <sub>2</sub>	Т	J <sub>1</sub>	J <sub>2</sub>	J <sub>3</sub>	Cr <sub>1</sub>	Cr <sub>2</sub>	Tr	Q
	Sn <sub>2</sub> <sup>ser/d</sup>	Sn <sub>2</sub> <sup>val/d</sup>																
Циркон	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Рутил	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Турмалин	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Гранат	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Дистен	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Ставролит	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Эпидот	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Роговая обманка	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Широксен	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■

■ 1    ■ 2    ■ 3    — 4    □ 5

Рис. 11. Распределение во времени устойчивых и неустойчивых тяжёлых минералов в средних пробах песчаных толщ Русской платформы:

1 — минерал содержится в 75—100% проб; 2 — минерал содержится в 50—75% проб; 3 — минерал содержится в 25—50% проб; 4 — минерал содержится в 25 и менее проб; 5 — минерал в изученных пробах отсутствует

мический состав песков и состав их минеральных ассоциаций, так как разрушение неустойчивых минералов происходит главным образом в результате выветривания. По своей природе выветривание — процесс химический и интенсивность его определяется физико-химическими параметрами среды ( $T$ ,  $pH$ ,  $Eh$ ,  $C$ ), химическим составом и структурой разрушающихся минералов, обилием или недостатком влаги, скоростью водообмена [14, 23, 34, 57], жизнедеятельностью организмов и воздействием продуктов их распада [5, 6]. Значения физико-химических параметров на земной поверхности прямо или косвенно зависят от климата, который влияет также на интенсивность биологических и биогеохимических процессов. Роль колебательных движений и рельефа сводится в конечном счете к тому, что они определяют длительность воздействия климатических факторов на материнские породы и тем самым суммарный эффект выветривания (см. выше).

Наиболее глубокое выветривание, как известно, достигается в условиях теплого гумидного климата и тектонического покоя. Оно резко замедляется, согласно Н. М. Страхову [48], с понижением среднегодовых температур, при переходе к приполярным зонам и постепенно вытесняется здесь физическим выветриванием. Сходные изменения претерпевает выветривание пород в направлении к засушливым (аридным) зонам, где дефицит влаги вызывает постепенное замещение процессов химического выветривания процессами физической дезинтеграции пород.

Исходя из этой схемы Н. М. Страхова следует ожидать, что климатические условия должны определенным образом влиять на состав формирующихся песков, изменяя в них соотношения химических элементов и количественные пропорции в минеральных ассоциациях. Имеющиеся в нашем распоряжении экспериментальные данные позволяют проверить правильность этого предположения и значительно его конкретизировать. Под таким углом зрения мы и рассмотрим полученные результаты по среднему химическому и минералогическому составу песков различных климатических зон.

*Пески холодной и умеренно холодной климатической зоны.* К ним относятся четвертичные ледниковые, флювиогляциальные и некоторые аллювиальные пески Русской платформы, отлагавшиеся в заведомо холодных (ледовых) и бореальных условиях, а также часть прибрежно-морских и пелагических песков валдайской серии синия ( $Sp_2^{vald}$ ), принадлежность которых к этой группе весьма вероятна [45], но окончательно еще не доказана.

По своему химическому и минералогическому составу пески ледовой группы отличаются от аридных и особенно гумидных песков высокими содержаниями калия и натрия, железа, глинозема и титана, несколько меньшим процентом кремнезема и существенно меньшим — кальция, фосфора, органического углерода, уголекислоты и сульфатной серы (табл. 3 и 4, рис. 12—14). Средний состав их приближается к среднему составу гранитоидов (см табл. 1), отличаясь, однако, четырехкратным снижением содержания  $Na_2O$  и небольшим дефицитом  $K_2O$  и глинозема. В этом смысле глины ледовой зоны [43] ближе по своему составу к гранитоидам, чем пески, так как потери щелочей в них меньше. Свообразие химического состава ледовых песков находит свое выражение в полимиктовости их минералогического состава с характерным низким содержанием кварца и сравнительно высокими содержаниями полевых шпатов, слюд и неустойчивых к выветриванию пироксенов, амфиболов и эпидота. Характерен также резко заниженный процент таких аутигенных минералов как фосфаты кальция и карбонаты, осаждение которых происходит обычно при более высоких температурах. Весьма показательны малые «коэффициенты зрелости» песков ( $SiO_2/Al_2O_3$  и кварц/плевые шпаты) [59],

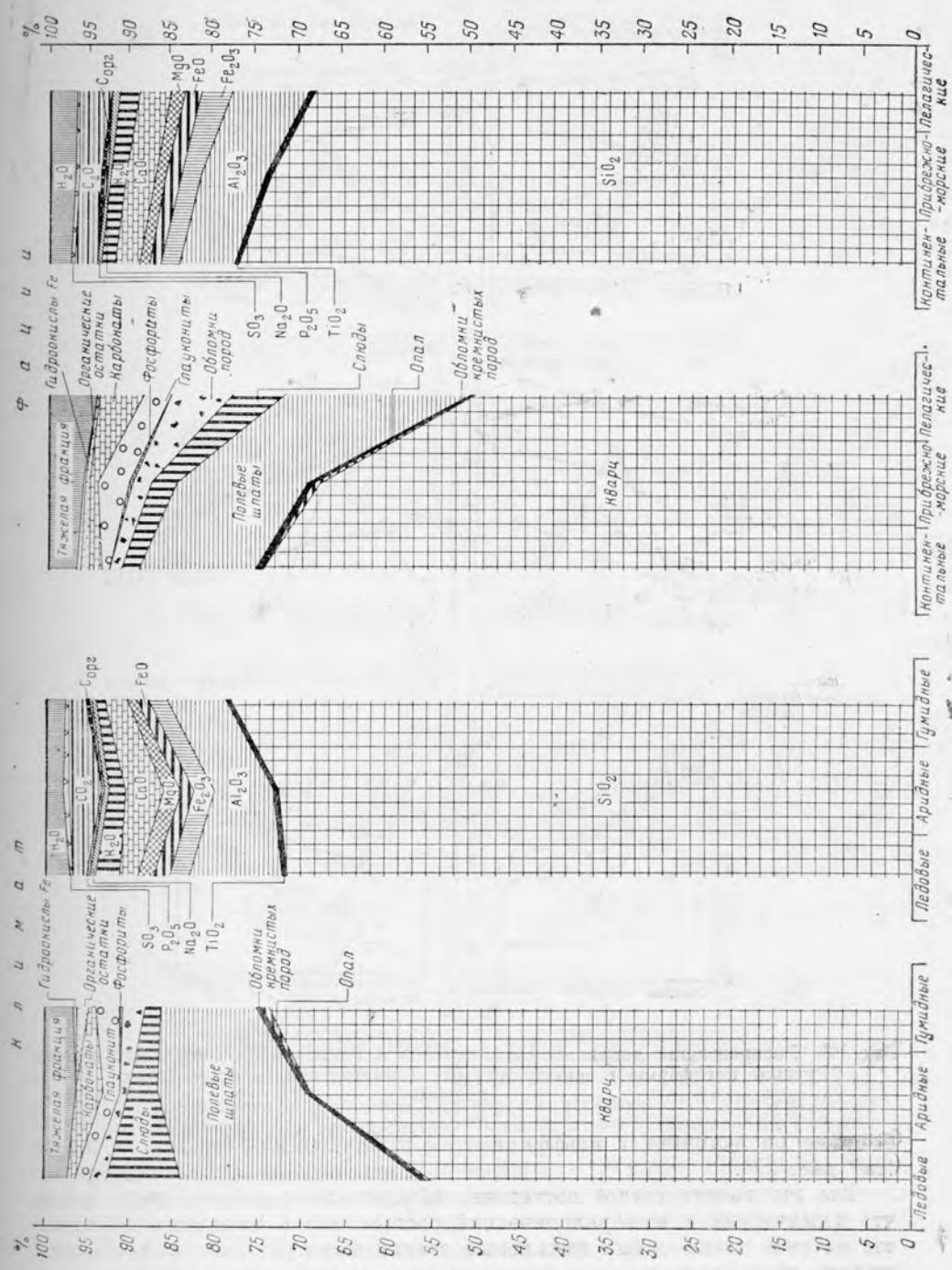


Рис. 42. Изменение химического и минералогического состава песчаных пород Русской платформы в зависимости от климатических и фациальных условий их образования

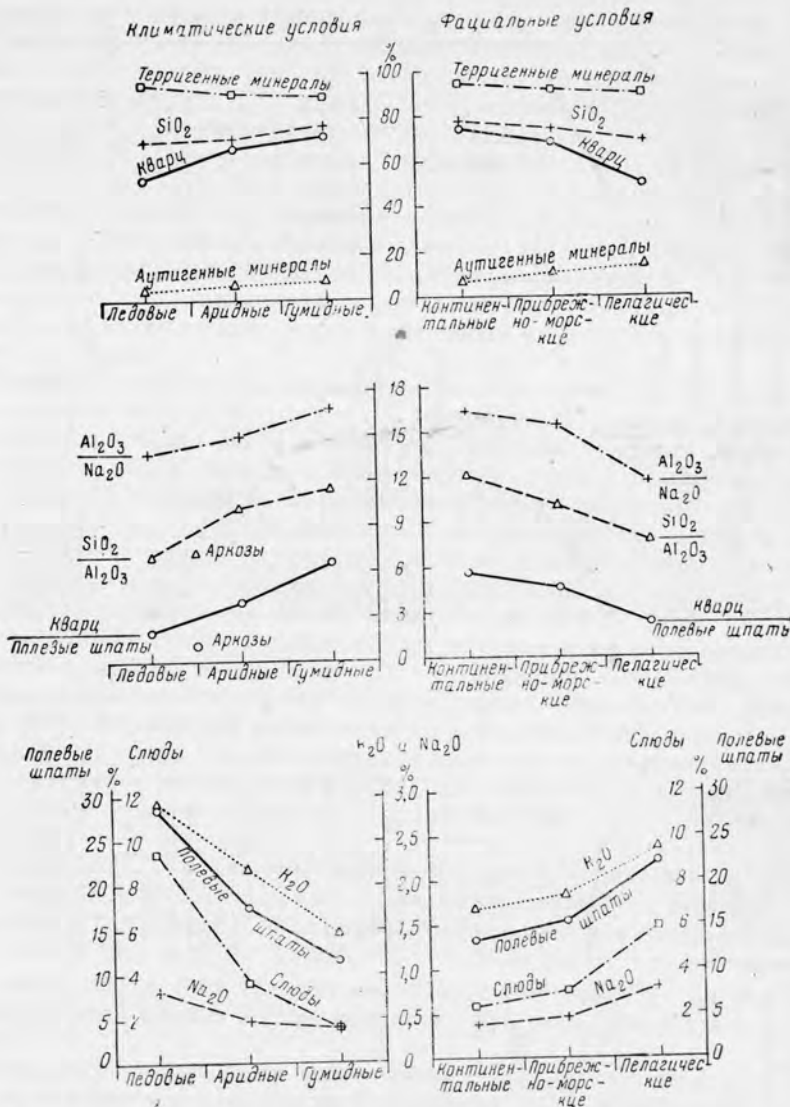


Рис. 13. Распределение терригенных минералов и компонентов в песчаных породах Русской платформы в зависимости от климатических и фациальных условий

близкие по величине к коэффициентам, типичным для аркозовых песков (см. рис. 13).

Все это вместе взятое достаточно объективно свидетельствует о том, что химический и минералогический состав песков холодного пояса несет на себе следы самых начальных стадий выветривания, сопровождавшегося лишь частичным выносом натрия, в меньшей степени калия и весьма слабым разложением алюмосиликатов и силикатов, включая даже самые неустойчивые.

*Пески аридной и семиаридной климатической зоны.* К этой группе отнесены пески сердобской серии синия ( $Sn_2^{serd}$ ), кембрия, ордовика, среднего девона, верхней части франского яруса, фаменского яруса, среднего карбона, верхней перми и триаса. Среди них широко представлены красноцветные пески, замещающиеся по простиранию доломитами

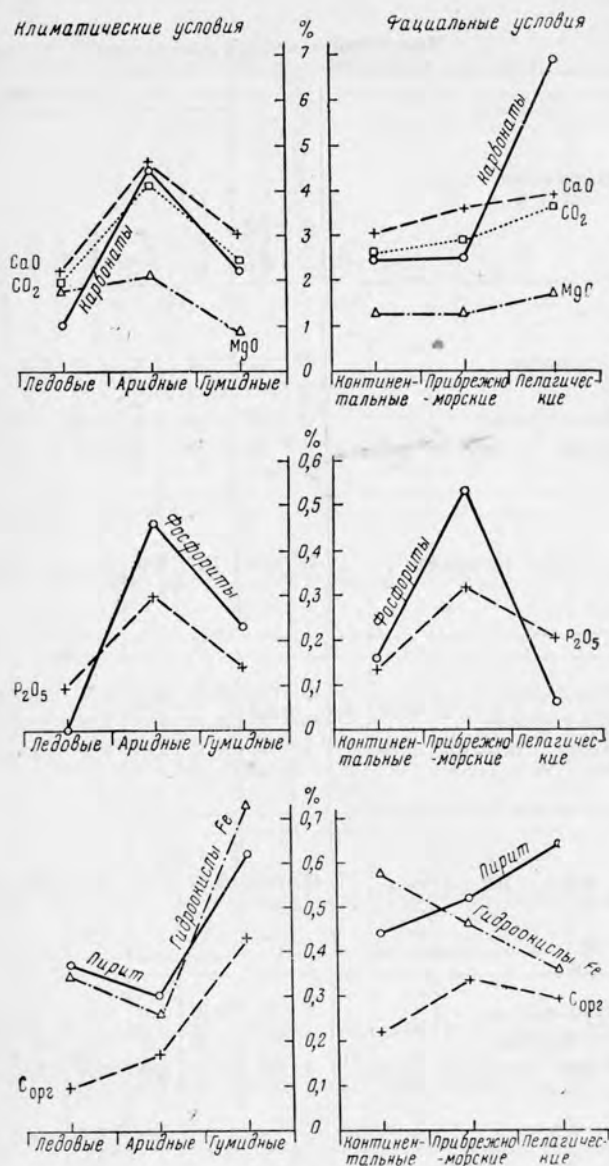


Рис. 14. Распределение аутигенных минералов и компонентов в песчаных породах Русской Платформы в зависимости от климатических и фациальных условий

и ангидритами и нередко переслаивающимися с ними. Принадлежность всех перечисленных послекембрийских песков к аридному поясу подтверждается данными специальных палеоклиматических исследований [36, 37, 38, 41, 42, 48]. Не вызывает сомнений принадлежность к аридной зоне и сердобских песков. В ряде районов это непосредственно документируется парагенезисом песков с первичными доломитами. Полной уверенности нет лишь в правильности отнесения к аридной группе кембрийских песков. Нижние горизонты их несут еще на себе следы сравнительно холодных климатических условий, унаследованных от валдайского времени.

Химический и минералогический состав песков аридной зоны обнаруживает определенные сдвиги по сравнению с песками холодного пояса. Увеличивается содержание SiO<sub>2</sub> и кварца, хотя суммарный процент тер-

Изменение среднего химического состава песков Русской

Климатические условия	Фациальные условия	Число средних проб	Число образцов в пробах	Весовые проценты							
				SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	CaO	MnO
Аридные	Континентальные . . . . .	77	1162	74,95	0,36	6,42	2,26	0,89	1,86	4,16	0,063
	Лагунные . . . . .	50	458	65,03	0,41	7,39	2,30	0,90	3,60	6,73	0,061
	Прибрежно-морские . . . . .	80	1602	72,89	0,59	7,28	2,46	1,92	1,43	3,85	0,073
	Пелагические (открытое море) .	10	164	70,68	0,46	7,49	3,32	1,89	2,16	3,72	0,079
	Сумма или среднее . . . . .	217	3386	71,71	0,46	7,01	2,38	1,32	2,12	4,62	0,067
Гумидные	Континентальные . . . . .	76	1028	79,90	0,57	6,55	2,52	1,45	0,72	1,66	0,056
	Прибрежно-морские . . . . .	85	795	75,18	0,48	6,68	2,33	1,40	1,07	3,78	0,043
	Пелагические (открытое море) .	9	89	65,37	0,59	8,03	4,23	1,82	1,35	6,24	0,069
	Сумма или среднее . . . . .	170	1912	76,73	0,53	6,70	2,52	1,45	0,93	2,97	0,050
Ледовые	Континентальные . . . . .	9	92	73,96	0,38	6,76	1,97	1,01	1,83	4,86	0,047
	Прибрежно-морские . . . . .	19	595	70,33	0,61	11,24	2,55	2,46	1,83	1,40	0,104
	Пелагические (открытое море) .	6	232	68,91	0,65	13,08	3,52	2,46	1,42	0,48	0,099
	Сумма или среднее . . . . .	34	919	71,04	0,56	10,38	2,57	2,08	1,76	2,15	0,088
Все типы климатических условий	Континентальные . . . . .	162	2282	77,22	0,46	6,50	2,37	1,16	1,32	3,03	0,059
	Лагунные . . . . .	50	458	65,03	0,41	7,39	2,30	0,90	3,60	6,73	0,061
	Прибрежно-морские . . . . .	184	2992	73,68	0,53	7,41	2,41	1,74	1,31	3,56	0,062
	Пелагические (открытое море) .	25	485	68,08	0,55	9,03	3,70	2,00	1,69	3,85	0,080
	Сумма или среднее . . . . .	421	6217	73,68	0,50	7,16	2,45	1,43	1,61	3,75	0,062

Таблица 3

платформы в зависимости от климатических и фацальных условий

								Отношения						
K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	С <sub>опр</sub>	CO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	Потери при про- каливании	Сумма	$\frac{Al_2O_3}{SiO_2}$	$\frac{TiO_2}{Al_2O_3}$	$\frac{Al_2O_3}{Na_2O}$	$\frac{K_2O + Na_2O}{Al_2O_3}$	$\frac{K_2O}{Na_2O}$	$\frac{FeO}{Fe_2O_3}$	$\frac{CaO}{MgO}$
1,94	0,51	0,189	0,14	3,17	0,66	2,53	100,10	0,09	0,06	12,59	0,38	3,80	0,39	2,24
2,58	0,47	0,116	0,14	6,84	0,72	2,79	100,08	0,11	0,06	15,72	0,41	5,49	0,39	1,87
2,03	0,42	0,509	0,21	3,39	0,10	2,54	99,69	0,10	0,08	17,33	0,34	4,83	0,78	2,69
2,29	0,61	0,315	0,16	3,76	0,20	2,60	99,73	0,11	0,06	12,28	0,39	3,75	0,57	1,72
2,14	0,47	0,298	0,17	4,12	0,45	2,60	99,94	0,10	0,07	14,91	0,37	4,55	0,55	2,18
1,41	0,30	0,085	0,33	1,71	0,13	2,71	100,10	0,08	0,09	21,83	0,26	4,70	0,58	2,31
1,41	0,43	0,189	0,51	2,81	0,26	3,28	99,85	0,09	0,97	15,53	0,28	3,28	0,60	3,53
1,82	0,93	0,159	0,55	5,06	0,37	3,93	100,52	0,12	0,07	8,63	0,34	1,96	0,43	4,62
1,44	0,40	0,141	0,43	2,44	0,21	3,06	100,00	0,09	0,08	16,75	0,27	3,60	0,58	3,19
2,27	0,29	0,091	0,11	3,64	0,20	2,38	99,80	0,09	0,06	23,31	0,38	7,83	0,51	2,66
3,05	0,92	0,104	0,10	1,38	0,24	3,40	99,72	0,16	0,05	12,22	0,35	3,32	0,96	0,77
3,20	0,90	0,062	0,12	1,22	0,02	3,39	99,53	0,19	0,05	14,53	0,31	3,55	0,70	0,34
2,87	0,75	0,093	0,10	1,95	0,19	3,13	99,71	0,15	0,05	13,84	0,35	3,83	0,81	1,22
1,71	0,40	0,135	0,22	2,51	0,39	2,61	100,09	0,09	0,07	16,25	0,32	4,28	0,49	2,30
2,58	0,47	0,116	0,14	6,84	0,72	2,79	100,08	0,11	0,06	15,72	0,41	5,49	0,39	1,87
1,85	0,48	0,320	0,34	2,92	0,19	2,97	99,77	0,10	0,07	15,44	0,31	3,85	0,72	2,72
2,34	0,80	0,198	0,29	3,62	0,22	3,26	99,71	0,13	0,06	11,29	0,35	2,92	0,54	2,28
1,91	0,46	0,218	0,27	3,27	0,33	2,83	99,93	0,10	0,07	15,56	0,33	4,15	0,58	2,33

Изменение среднего минералогического состава песков Русской платформы в

Климатические условия	Фацнальные условия	Число средних проб	Число образцов в пробах	Растворимость, %	Нерастворимый остаток	Гранулометрический состав (в % к нерастворимому остатку)			
						Фракция $\Delta$ 0,25 мм	Фракция 0,25—0,1 мм	Фракция 0,1—0,01 мм	Фракция $\nabla$ 0,01 мм
Аридные	Континентальные . . . . .	67	1110	13,24	86,76	5,84	34,10	39,49	20,57
	Лагунные . . . . .	43	433	21,00	79,00	7,83	21,66	45,74	24,77
	Прибрежно-морские . . . . .	72	1501	11,52	88,48	14,57	22,85	39,62	22,96
	Пелагические (открытое море) .	9	160	16,38	83,62	11,41	17,65	38,24	32,70
	Сумма или среднее . . .	191	3204	14,43	85,57	9,84	26,28	40,89	22,99
Гумидные	Континентальные . . . . .	90	992	7,29	92,71	7,16	21,20	47,91	23,73
	Прибрежно-морские . . . . .	101	731	20,35	79,65	8,10	22,90	45,49	23,51
	Пелагические (открытое море) .	8	89	17,16	82,84	1,48	15,46	51,19	31,87
	Сумма или среднее . . .	199	1812	9,29	90,71	7,41	22,75	46,80	23,95
Ледовые	Континентальные . . . . .	9	84	13,71	86,29	24,89	26,75	27,87	20,49
	Прибрежно-морские . . . . .	18	486	7,64	92,36	16,73	15,86	36,78	30,63
	Пелагические (открытое море) .	6	229	4,68	95,32	14,08	11,64	35,79	38,49
	Сумма или среднее . . .	33	799	8,76	91,24	18,47	18,06	34,17	29,30
Все типы климатических условий	Континентальные . . . . .	166	2186	10,04	89,96	7,58	26,71	43,43	22,28
	Лагунные . . . . .	43	433	21,00	79,00	7,83	21,66	45,74	24,77
	Прибрежно-морские . . . . .	191	2718	10,64	89,36	11,35	22,21	42,46	23,98
	Пелагические (открытое море) .	23	478	13,60	86,40	8,66	15,32	42,10	33,92
	Сумма или среднее . . .	423	5815	11,57	88,43	9,37	23,55	43,15	23,93

Таблица 4

зависимости от климатических и фациальных условий их образования

Выход легкой фракции, %	Выход тяжелой фракции, %	Минералы легкой фракции, %														
		кварц	опал	халцедон	полевые шпаты	слюда	хлорит	графит	обломки кремнистых пород	обломки пород	гидрокислы железа	ширит	фосфорит	глауконит	карбонаты	растительные и органические остатки
97,89	2,11	67,91	0,31	—	20,83	2,82	0,02	—	0,42	2,35	—	—	—	0,11	3,10	0,02
96,06	3,94	66,34	—	—	18,34	3,77	0,03	—	0,55	0,48	—	—	0,01	0,09	6,26	0,19
95,03	4,97	71,79	—	—	13,17	3,59	0,07	0,01	0,70	0,30	—	—	0,14	4,66	0,55	0,05
92,04	7,96	57,30	—	—	17,18	2,98	—	—	0,77	0,56	—	—	—	0,72	12,55	—
96,12	3,88	68,52	0,11	—	17,21	3,33	0,04	Следы	0,57	1,07	—	—	0,06	1,85	3,29	0,07
96,42	3,58	81,37	—	—	7,14	1,77	0,02	Следы	1,16	0,53	0,48	—	0,10	1,25	0,09	2,51
96,65	3,35	68,41	1,27	Следы	14,56	1,36	0,03	»	0,35	3,72	0,10	0,07	0,26	4,37	1,07	1,08
95,04	4,96	44,97	—	—	18,52	1,51	0,19	»	0,36	20,04	0,54	—	—	7,60	0,85	0,46
96,49	3,51	73,33	0,65	Следы	11,36	1,55	0,03	Следы	0,72	2,94	0,29	0,03	0,18	3,09	0,62	1,70
97,60	2,40	64,10	0,02	0,22	22,39	4,17	—	—	0,17	0,03	—	—	—	4,21	2,29	—
97,54	2,46	53,88	—	—	29,64	9,24	0,07	0,02	0,36	2,72	—	—	—	1,61	—	—
96,84	3,16	44,03	—	—	34,46	14,94	0,30	—	0,72	0,92	—	—	—	1,47	—	—
97,43	2,57	54,87	0,01	0,06	28,54	8,89	0,10	0,01	0,37	1,66	—	—	—	2,30	0,62	—
97,08	2,92	75,00	0,13	0,01	13,49	2,32	0,02	Следы	0,81	1,24	0,26	—	0,05	0,95	1,43	1,37
96,06	3,94	66,34	—	—	18,34	3,77	0,03	—	0,55	0,48	—	—	0,01	0,09	6,26	0,19
96,13	3,87	68,33	0,67	Следы	15,44	2,95	0,05	0,01	0,48	2,34	0,05	0,04	0,19	4,22	0,77	0,59
94,33	5,67	49,54	—	—	22,15	5,59	0,14	Следы	0,61	7,43	0,19	—	—	3,31	5,21	0,16
96,39	3,61	69,71	0,35	0,01	15,34	2,93	0,04	Следы	0,62	2,00	0,13	0,02	0,11	2,47	1,83	0,83

Климатические условия	Фациальные условия	Минералы тяжелой						
		циркон	рутил	турмалин	монацит	ксенотим	корунд	шпинель
Аридные	Континентальные . . . . .	8,21	1,71	4,58	0,05	—	Следы	Следы
	Лагунные . . . . .	12,58	3,12	8,65	0,01	Следы	»	0,01
	Прибрежно-морские . . . . .	13,75	3,03	8,23	0,04	—	»	0,12
	Пелагические (открытое море) .	29,86	5,38	4,93	Следы	—	»	Следы
	Сумма или среднее . . .	12,30	2,70	6,89	0,04	Следы	Следы	0,05
Гумидные	Континентальные . . . . .	12,49	2,67	6,04	Следы	—	—	0,02
	Прибрежно-морские . . . . .	7,56	2,41	3,94	0,01	—	0,01	0,12
	Пелагические (открытое море) .	5,88	2,83	2,43	—	—	Следы	—
	Сумма или среднее . . .	9,72	2,54	4,83	Следы	—	Следы	0,07
Ледовые	Континентальные . . . . .	12,67	2,72	5,95	0,26	—	—	0,02
	Прибрежно-морские . . . . .	12,49	1,69	5,51	0,07	—	Следы	0,15
	Пелагические (открытое море) .	13,69	1,63	8,02	0,09	—	—	0,41
	Сумма или среднее . . .	6,86	1,96	6,08	0,13	—	Следы	0,16
Все типы климатических условий	Континентальные . . . . .	10,77	2,29	5,44	0,04	—	Следы	0,01
	Лагунные . . . . .	12,58	3,12	8,65	0,01	Следы	»	0,01
	Прибрежно-морские . . . . .	10,36	2,57	5,71	0,03	»	»	0,13
	Пелагические (открытое море) .	17,30	3,51	4,87	0,02	—	»	0,11
	Сумма или среднее . . .	11,12	2,57	5,86	0,03	Следы	Следы	0,07

Таблица 4 (продолжение)

фракции 10<sup>-2</sup> %

гранат	ставролит	диопсид	сильманит	андалузит	хлоритовид	актинозит	тремолит	анатит	эпидот	амфибол	пироксен	сфен	анатаз	брукинг
4,16	1,42	0,24	Следы	—	—	0,02	Следы	1,23	8,91	0,22	0,44	0,33	2,97	0,04
5,95	1,49	0,46	—	—	0,01	0,05	—	1,78	2,01	0,12	0,05	0,45	3,81	0,03
3,32	1,39	0,14	—	—	0,01	—	—	1,48	1,22	0,65	0,06	0,55	3,98	0,21
3,56	5,22	Следы	—	—	—	—	—	2,07	0,37	0,63	0,01	0,39	13,51	Следы
4,22	1,60	0,24	27,92	Следы	Следы	0,01	Следы	1,49	4,05	0,38	0,19	0,45	0,60	0,10
1,36	1,39	0,84	0,06	Следы	0,01	—	—	0,43	0,95	0,58	0,58	0,38	6,32	Следы
1,56	0,64	0,77	0,16	»	0,60	Следы	—	0,28	5,71	0,31	0,16	0,32	4,31	0,01
3,31	0,43	0,17	—	—	—	—	—	0,23	1,68	0,03	0,04	0,15	2,10	0,03
1,54	0,97	0,78	0,11	Следы	0,31	Следы	—	0,34	3,39	0,42	0,15	0,34	5,13	Следы
11,49	3,45	2,18	0,83	—	—	0,15	—	1,21	18,16	43,56	25,79	1,21	2,90	—
6,09	0,19	0,07	—	0,01	0,02	—	—	2,22	0,61	1,30	0,01	0,51	15,62	0,01
16,78	3,19	0,01	—	—	—	—	—	1,46	12,18	0,79	Следы	1,61	18,91	0,02
9,51	1,62	0,64	0,23	Следы	0,01	0,04	—	1,81	7,50	12,72	7,04	0,90	12,75	0,01
3,04	1,51	0,67	0,08	—	0,01	0,02	Следы	0,80	5,09	2,77	1,66	0,41	4,78	0,02
5,95	1,49	0,46	—	—	0,01	0,05	—	1,78	2,01	0,12	0,05	0,45	3,81	0,03
2,65	0,88	0,47	0,08	Следы	0,32	Следы	—	0,92	3,53	0,53	0,11	0,43	7,13	0,09
6,92	3,02	0,06	—	—	—	—	—	1,27	3,90	0,46	0,02	0,63	10,95	0,01
3,37	1,31	0,52	0,07	Следы	0,15	0,01	Следы	0,97	4,01	1,36	0,67	0,44	6,08	0,05

Климатические условия	Фациальные условия	Минералы тяжелой							
		лейкоксен	магнетит, титаномагнетит, вильменит	гематит	хромит	лимонит	гидроокислы железа	слюда	хлорит
Аридные	Континентальные . . . . .	8,09	24,32	1,37	0,18	Следы	31,25	17,89	0,25
	Лагунные . . . . .	9,51	29,85	0,15	0,04	—	22,59	48,50	0,40
	Прибрежно-морские . . . . .	16,96	23,86	5,86	—	—	25,70	21,95	0,89
	Пелагические (открытое море) .	373,87	115,85	20,21	—	—	11,19	23,21	0,18
	Сумма или среднее . . . . .	28,99	29,73	3,68	0,07	Следы	26,26	26,59	0,52
Гумидные	Континентальные . . . . .	12,16	30,94	0,24	—	—	34,52	8,14	0,03
	Прибрежно-морские . . . . .	10,68	12,43	2,38	0,01	Следы	54,72	5,86	0,07
	Пелагические (открытое море) .	8,63	12,03	—	—	»	9,09	3,69	—
	Сумма или среднее . . . . .	11,26	20,78	1,31	0,63	Следы	43,75	6,80	0,05
Ледовые	Континентальные . . . . .	9,64	26,21	0,57	—	—	17,94	20,29	—
	Прибрежно-морские . . . . .	15,23	3,53	0,11	—	0,01	41,51	30,56	1,32
	Пелагические (открытое море) .	11,75	23,12	0,41	—	—	43,66	95,90	1,19
	Сумма или среднее . . . . .	10,93	13,28	0,29	—	Следы	35,47	39,64	0,94
Все типы климатических условий	Континентальные . . . . .	10,36	28,01	0,71	0,07	—	32,29	12,73	0,12
	Лагунные . . . . .	9,51	29,85	0,15	0,04	—	22,59	48,50	0,40
	Прибрежно-морские . . . . .	13,48	15,90	3,48	Следы	Следы	42,54	14,25	0,50
	Пелагические (открытое море) .	152,36	55,55	8,01	—	»	18,93	35,38	0,38
	Сумма или среднее . . . . .	19,41	24,23	2,30	0,03	Следы	35,21	16,38	0,34

Таблица 4 (продолжение)

фракции 10 <sup>-2</sup> %											Отношения		
обломки пород	кальцит и другие сульфиды	шпирит	сфалерит	глаукозит	фосфорит	ангидрид	барит	карбонаты	ярозит	кварц + полевые шпаты	полевые шпаты + обломки пород	кварц + кремнистые породы	полевые шпаты + обломки пород
—	Следы	23,64	0,16	0,03	23,66	0,65	4,07	38,55	2,44	3,26	8,86	2,95	
0,01	»	18,82	—	0,03	5,92	123,00	0,66	94,50	—	3,62	38,20	3,55	
—	»	44,35	—	1,60	79,14	—	1,94	231,76	—	5,45	43,90	5,38	
—	»	10,42	—	—	10,38	—	30,55	132,09	—	3,33	30,67	3,27	
Следы	Следы	29,74	0,09	0,62	39,96	27,92	3,79	128,39	0,89	3,98	16,08	3,78	
Следы	4,69	63,84	0,03	0,01	2,67	—	0,04	166,79	0,21	11,40	13,47	10,76	
1,02	1,91	47,69	—	17,02	7,78	—	0,60	143,81	—	4,70	3,91	3,76	
—	—	157,10	—	0,35	6,20	—	0,33	279,29	—	2,43	0,92	1,17	
0,52	2,12	59,39	Следы	8,64	5,40	—	0,33	159,65	0,10	6,45	3,86	5,18	
—	Следы	2,66	—	—	1,34	—	0,77	28,28	—	2,86	746,30	2,87	
—	0,03	60,47	—	0,12	—	—	0,17	45,40	—	1,82	10,90	1,68	
—	—	20,92	—	—	—	—	0,74	40,16	—	1,28	37,46	1,26	
—	0,02	37,51	—	0,06	0,36	—	0,44	39,70	—	1,92	17,19	1,83	
—	2,54	44,30	0,08	0,02	11,07	0,26	1,71	107,52	1,10	5,60	10,88	5,15	
0,01	Следы	18,82	—	0,03	5,92	123,00	0,66	94,50	—	3,62	3,82	3,55	
0,54	1,01	47,64	—	9,61	33,95	—	1,06	167,69	—	4,42	6,60	3,97	
—	Следы	64,18	—	0,12	6,22	—	12,27	159,31	—	2,24	2,98	1,69	
0,25	1,45	44,32	0,03	4,33	20,61	12,61	1,89	136,30	0,43	4,54	7,67	4,05	

ригенных компонентов в общем снижается (см. табл. 3 и 4, рис. 12—14). В частности уменьшается содержание полевых шпатов, слюд, граната и таких неустойчивых минералов, как эпидот, роговые обманки и пироксены. Это находит свое выражение в значительном уменьшении процентного содержания  $Al_2O_3$ ,  $K_2O$  и  $Na_2O$ , а также в повышении величины коэффициентов зрелости. Для песков аридной зоны особенно характерно образование аутигенных карбонатов, фосфоритов и ангидритов, количество которых намного выше, чем в песках гумидной и особенно ледовой зон. Это подтверждается также и высоким содержанием  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $CO_2$ ,  $P_2O_5$  и  $SO_3$ .

Совокупность рассмотренных данных показывает, что хотя интенсивность процессов выветривания и выноса подвижных компонентов в песках аридной зоны несколько увеличилась по сравнению с песками ледовой зоны, в целом она значительно меньше, чем при образовании гумидных песков. Необходимо при этом также учитывать, что олигомиктовый состав аридных минеральных ассоциаций в ряде случаев несет на себе следы подмешивания более зрелых гумидных минеральных ассоциаций, выносившихся реками из удаленных более влажных равнин.

*Пески гумидной климатической зоны.* К этой группе отнесено большинство проб нижнецигровских песков ( $D_3$ ), визейские, юрские, меловые и третичные пески. Все они формировались в пределах гумидной зоны, но в несколько разных климатических и температурных условиях, которые варьировали в ходе времени в определенных пределах. Так например, область накопления нижнецигровских песков непосредственно граничила на западе и северо-западе с типичной аридной зоной. Верхнеюрские пески занимали аналогичное положение, но аридная зона примыкала к ним с юга. Пески лейаса ( $J_1$ ), доггера ( $J_2$ ), нижнего и верхнего мела и неогена накапливались в пределах северной умеренно влажной зоны, удаленной от засушливых областей. Тем не менее температурные условия, по-видимому, изменялись в сторону некоторого похолодания в  $J_1$ ,  $J_2$  и  $Cr_2$  и потепления в  $Cr_1$ . Пески визейского возраста и палеогена (эоцен) отлагались в условиях типичного тропического гумидного климата [48]. Климатические условия, наиболее благоприятные для глубокого выветривания, сочетались с тектоническим покоем в областях сноса, где происходило в это время образование мощных кор выветривания.

Намеченные различия в климатических условиях оказывали известное влияние на глубину процессов выветривания, что и запечатлелось в химическом составе гумидных песков различного возраста и в слагающих их минеральных ассоциациях (см. табл. 1 и 2).

Отвлекаясь пока от этих колебаний состава, наметим некоторые наиболее общие особенности для группы гумидных песков в целом (см. табл. 3 и 4, рис. 12—14). Средние содержания  $SiO_2$  и кварца в них существенно возрастают по сравнению с аридными песками, но тем не менее не достигают значений, приводимых Петтиджем для среднего ортокварцита (см. табл. 1). Возрастает также содержание устойчивых минералов, а количество неустойчивых становится намного меньшим. Снижается процент глинозема и щелочей, что фиксируется соответствующим уменьшением количества полевых шпатов и слюд и ростом величины коэффициентов зрелости песков. Суммарное содержание аутигенных минералов также растет, но на первое место выдвигаются пирит и гидроокислы железа при параллельном росте процента органического углерода, тогда как значение таких компонентов как  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $CO_2$ ,  $P_2O_5$ ,  $SO_3$  и отвечающих им карбонатов, фосфатов и сульфатов становится гораздо меньшим.

Таким образом, средний состав песков гумидной зоны обнаруживает значительно большие отклонения от состава материнских пород, чем пески аридной и тем более ледовой зоны. Эта тенденция последовательно усиливается, если от средней характеристики гумидных пород перейти

к рассмотрению сперва среднего состава их континентальных фаций (см. табл. 3 и 4), а затем конкретно к континентальным фациям яснополянского подъяруса (визе). Здесь среднее содержание кварца увеличивается уже до 87%, а полевого шпата — снижается до 1,6%. Проследивая изменение химического и минералогического состава яснополянских континентальных песков на площади бассейна, мы обнаруживаем дальнейший рост содержаний  $\text{SiO}_2$  и кварца в направлении к области сноса. Неподалеку от нее в поле развития угленосных и пестроцветных бокситоносных фаций развиты чистые мономинеральные пески, полностью лишённые полевого шпата и состоящие на 95—99% из кварца.

Рассмотренные соотношения однозначно решают вопрос о генезисе мономинеральных кварцевых песков. Они являются продуктами оптимального сочетания факторов глубокого выветривания — теплого влажного климата и тектонического покоя — и их образование происходит *in situ* в корях выветривания. Именно здесь в результате глубокого химического разложения (гидролиза) разрушается большинство алюмосиликатных и силикатных минералов и из первичных магматогенных минеральных ассоциаций сохраняются лишь наиболее устойчивые к выветриванию минералы, такие как кварц, циркон, рутил, монацит, ильменит и некоторые другие акцессории. Всякий, кто изучал профили кор выветривания, встречал рассеянные зерна этих минералов в каолинитовых, а иногда и в гиббситовых горизонтах. При последующем их размыве в связи с некоторым оживлением тектонических движений [16, 18] устойчивые минералы вместе с новообразованными каолинитом и гидратами свободного глинозема выносятся в прилегающие участки бассейна, образуя по соседству с областью сноса линзы чистых кварцевых песков, вторичных каолинов и переотложенных бокситов. В свете рассмотренных данных кажутся гипертрофированными представления о «дозревании» аркозовых или олигомиктовых ассоциаций в стадию переноса и перемывания песков на дне бассейнов.

Перейдем теперь к рассмотрению состава песков в связи с фациальными условиями. Наметим схему изменения состава по фациальному профилю бассейнов седиментации — от континентальных фаций к прибрежно-морским, а затем к пелагическим. Анализ статистических данных (см. табл. 3 и 4, рис. 12—14) раскрывает парадоксальную картину. От областей сноса к центру бассейнов в песках последовательно снижается содержание  $\text{SiO}_2$  и кварца, неустойчивых минералов (широкосенов и амфиболов) и в несколько раз уменьшается величина коэффициентов зрелости песков. Параллельно растёт процентное содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{O}$  и соответственно — полевых шпатов и слюд. Иными словами в глубь бассейнов возрастает олигомиктовость песков, вплоть до появления в центральных пространствах олигомиктовых ассоциаций, близких по составу к аркозовым. Ключ к расшифровке этих парадоксальных соотношений даёт распределение по профилю бассейна гранулометрических фракций. В направлении к центру бассейна последовательно уменьшается процент грубых фракций и растёт процент фракций алевритовых и пелитовых. Олигомиктовые и аркозовые ассоциации минералов благодаря более мелкому размеру минеральных частиц уносились спонными течениями дальше от берега, чем более крупные зерна мономинеральных кварцевых ассоциаций, которые оседали и закреплялись в осадке еще на начальных стадиях миграции в континентальных и прибрежно-морских фациях. Другой характерной чертой песчаных пелагических осадков является повышенное содержание в них карбонатов и соответственно —  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  и  $\text{CO}_2$ , а также пирита, в то время как гидроокислы железа обнаруживают здесь минимум. Количество их прогрессивно растёт в сторону берега — к окислительным континентальным фациям. Весьма характерной чертой прибрежно-морских фаций является отчет-

Таблица 5

## Изменение среднего химического состава песчаных пород Русской платформы в зависимости от расстояния до области сноса

Расстояние от области сноса, км	Весовые проценты														Отношения										
	Число средних проб	Число образцов в пробах	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	CaO	MnO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	C <sub>opr</sub>	CO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	потери при прокаливании	сумма	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /K <sub>2</sub> O	FeO/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO/MgO	
0—50	53	516	72,58	0,63	6,90	3,31	2,38	1,36	3,43	0,095	1,74	0,40	0,326	0,27	3,12	0,15	3,23	99,92	0,10	0,09	17,25	0,31	4,35	0,72	2,52
50—100	94	1447	78,03	0,40	5,83	2,10	1,22	1,33	3,28	0,051	1,76	0,41	0,240	0,20	2,56	0,25	2,42	100,08	0,07	0,07	14,22	0,37	4,29	0,58	2,47
100—250	156	2058	75,77	0,48	7,16	2,18	1,24	1,55	3,07	0,054	1,87	0,40	0,255	0,25	2,69	0,34	2,67	99,95	0,09	0,07	17,90	0,32	4,68	0,56	1,98
250—500	101	1798	68,93	0,54	8,37	2,71	1,50	1,94	4,66	0,066	2,13	0,62	0,095	0,33	4,24	0,45	3,24	99,82	0,12	0,06	13,50	0,33	3,44	0,55	2,40
500—750	17	398	62,17	0,49	8,02	2,78	1,28	2,50	8,18	0,054	2,41	0,65	0,064	0,34	7,21	0,53	2,81	99,51	0,13	0,06	12,34	0,38	3,71	0,46	3,27
Сумма или среднее	421	6217	73,68	0,50	7,16	2,45	1,43	1,61	3,75	0,062	1,91	0,46	0,218	0,27	3,27	0,33	2,83	99,33	0,10	0,07	15,57	0,33	4,15	0,58	2,33

## Изменение среднего минералогического состава песчаных пород Русской платформе в зависимости от расстояния до области сноса

Расстояние от области сноса, км	Число образцов в пробах		Число средних проб	Нерастворимый остаток, %				Минералы легкой фракции, %														
	Гранулометрический состав (в % к нерастворимому остатку)				кварц	опал	хаптедон	полевые шпаты	слюда	хлорит	графит	обломки кремнистых пород	обломки пород гидроксидных металлов	пирит	фосфорит	гипоконтит	карбонаты	растительные и органические остатки				
	Фракция > 0,25 мм	Фракция 0,25—0,1 мм		Фракция 0,1—0,01 мм															Фракция > 0,01 мм			
0—50	60	573	89,99	10,12	24,42	40,51	24,80	88,47	0,28	Следы	14,98	1,86	0,03	0,01	1,40	1,05	—	—	0,23	3,68	1,20	1,20
50—100	95	1366	91,08	13,86	27,55	40,00	18,59	68,75	1,06	0,02	15,59	2,54	0,01	Следы	0,48	1,99	0,46	—	0,30	2,99	1,88	1,12
100—250	167	1930	90,08	8,84	23,14	44,59	23,43	74,50	0,03	—	12,51	3,21	0,06	»	0,40	1,79	0,06	—	0,02	2,01	1,44	0,69
250—500	88	1577	84,80	5,65	19,72	44,82	29,81	63,61	0,31	Следы	20,51	3,56	0,04	»	0,70	2,99	0,05	0,08	Следы	1,76	2,31	0,60
500—750	13	369	78,32	4,70	21,69	48,66	24,95	62,36	—	—	16,70	2,87	—	—	0,60	2,46	—	—	—	3,66	6,07	0,38
Сумма или среднее	423	5815	88,43	9,37	23,55	43,15	23,93	69,71	0,35	0,01	15,34	2,93	0,04	Следы	0,62	2,00	0,13	0,02	0,11	2,47	1,83	0,83

Таблица 6 (продолжение)

Расстояния от области сно- са, км	Минералы тяжелой фракции, 10—%																						
	Циркон	Рутил	Тушманит	Монокит	Ксенотим	Корунд	Шпинель	Гранат	Ставролит	Дистен	Силлиманит	Андалузит	Хлоритонит	Актинолит	Тремолит	Апатит	Эпидит	Амфибол	Пироксен	Сфен	Анатас	Бруксит	Леикоксен
0—50	13,79	3,05	7,30	0,01	Следы	Следы	0,30	2,48	2,13	0,77	0,16	—	0,02	—	—	0,79	9,28	0,47	0,34	0,68	9,46	0,02	19,08
50—100	9,74	1,74	4,35	0,04	—	»	0,03	3,12	1,06	0,48	Следы	Следы	0,60	0,01	Следы	1,23	1,82	0,40	1,77	0,24	3,74	0,01	7,70
100—250	10,99	2,70	5,56	0,03	Следы	»	Следы	2,86	1,18	0,46	0,05	—	0,02	0,01	0,01	0,82	2,55	2,80	0,57	0,40	5,61	0,10	30,53
250—500	11,52	2,92	7,00	0,04	»	0,01	0,06	4,97	1,35	0,55	0,10	—	0,01	0,01	—	1,18	4,84	0,42	0,11	0,47	7,19	1,84	12,57
500—750	8,35	2,30	6,45	0,02	—	—	0,10	5,43	0,69	0,39	0,18	—	Сле- ды	0,02	—	0,75	9,01	0,15	0,38	0,86	5,35	0,01	9,14
Сумма или среднее	11,42	2,57	5,86	0,03	Следы	Следы	0,07	3,37	1,31	0,52	0,07	Следы	0,15	0,01	Следы	0,97	4,01	1,36	0,67	0,44	6,08	0,05	19,41

Таблица 6 (окончание)

Расстояние от области сноса, км	Минералы тяжелой фракции, 10-100%															Отношения					
	Выход тяжелой фракции, %															кварц + кремнистые породы	полевые шпаты + обломки пород	кварц + кремнистые породы			
	магнетит, титано-магнетит, ильменит	гематит	хромит	лимонит	гидрокислы железа	слюда	хлорит	обломки пород	кальцинит и джу-лине сульфиды	пирит	сфалерит	глаукоцит	фосфорит	ангидрит	барит				карбонаты	ярозит	кварц
0-50	45,70	7,27	Следы	0,50	37,60	6,94	1,42	—	—	59,90	—	1,66	2,33	—	4,07	326,65	—	4,57	14,27	—	4,36
50-100	14,95	0,48	0,02	Следы	42,26	13,41	0,25	—	6,45	22,35	—	0,66	21,67	Следы	16,60	105,50	—	4,41	7,83	—	3,94
100-250	23,95	2,80	0,01	»	41,27	16,92	0,16	0,61	0,01	52,77	—	1,91	38,30	—	1,14	80,22	0,98	5,95	6,98	—	5,31
250-500	20,47	0,32	0,05	—	16,28	33,03	0,10	—	—	44,12	—	0,06	1,33	60,60	1,83	113,60	—	3,10	6,86	—	2,74
500-750	22,03	—	—	—	15,31	23,95	Следы	0,01	—	24,93	—	Следы	0,56	—	0,02	353,22	—	3,73	6,79	—	3,29
Сумма или среднее	24,23	2,30	0,03	Следы	35,21	18,29	0,34	0,25	1,46	44,32	0,03	4,33	20,61	12,61	1,89	136,30	0,43	4,54	7,67	—	4,06

Таблица 6 (продолжение)

Расстояния от области сно- са, км	Минералы тяжелой фракции, 10-%																						
	Циркон	Рутит	Туралин	Монокит	Ксенотим	Корунд	Шпинель	Гранат	Ставролит	Дистен	Силлиманит	Андалузит	Хлоритонит	Актинолит	Тремолит	Апатит	Эпидот	Амфибол	Пироксен	Сфен	Анатаз	Брукит	Лейкоксен
0—50	13,79	3,05	7,30	0,01	Следы	Следы	0,30	2,48	2,13	0,77	0,16	—	0,02	—	—	0,79	9,28	0,47	0,34	0,68	9,46	0,02	19,08
50—100	9,74	1,74	4,35	0,04	—	»	0,03	3,12	1,06	0,48	Следы	Следы	0,60	0,01	Следы	1,23	1,82	0,40	1,77	0,24	3,74	0,01	7,70
100—250	10,99	2,70	5,56	0,03	Следы	»	Следы	2,86	1,18	0,46	0,05	—	0,02	0,01	0,01	0,82	2,55	2,80	0,57	0,40	5,61	0,10	30,53
250—500	11,52	2,92	7,00	0,04	»	0,01	0,06	4,97	1,35	0,55	0,10	—	0,01	0,01	—	1,18	4,84	0,42	0,11	0,47	7,19	1,84	12,57
500—750	8,35	2,30	6,45	0,02	—	—	0,10	5,43	0,69	0,39	0,18	—	Сле- ды	0,02	—	0,75	9,01	0,15	0,38	0,86	5,35	0,01	9,14
Сумма или среднее	11,42	2,57	5,86	0,03	Следы	Следы	0,07	3,37	1,31	0,52	0,07	Следы	0,15	0,01	Следы	0,97	4,01	1,36	0,67	0,44	6,08	0,05	19,41

Таблица 6 (окончание)

Расстояние от области сноса, км	Минералы тяжелой фракции, 10-%															Отношения					
	Выход тяжелой фракции, %															кварц	полевые шпаты	кварц + кремнистые породы			
	магнетит, титано-магнетит, ильменит	гематит	хромит	лимонит	гидроокислы железа	слюда	хлорит	обломки пород халькопирит и дурогие сульфиды	пирит	сфалерит	глаукоцит	фосфорит	ангидрит	барит	карбонаты				прозит		
0—50	45,70	7,27	Следы	0,50	37,60	6,94	1,42	—	—	59,90	—	1,66	2,33	—	1,07	326,65	—	5,61	4,57	14,27	4,36
50—100	14,95	0,48	0,02	Следы	42,26	13,41	0,25	—	6,45	22,35	—	0,66	21,67	Следы	16,60	105,50	—	2,82	4,41	7,83	3,94
100—250	23,95	2,80	0,01	»	41,27	16,92	0,16	0,61	0,01	52,77	—	1,91	38,30	—	1,14	80,22	0,98	3,28	5,95	6,98	5,31
250—500	20,47	0,32	0,05	—	16,28	33,03	0,10	—	—	44,12	—	0,06	1,33	60,60	1,83	113,60	—	3,49	3,10	6,86	2,74
500—750	22,03	—	—	—	15,31	23,95	Следы	0,01	—	24,93	—	Следы	0,56	—	0,02	353,22	—	4,90	3,73	6,79	3,29
Сумма или среднее	24,23	2,30	0,03	Следы	35,21	18,29	0,34	0,25	1,46	44,32	0,03	4,33	20,61	12,61	1,89	136,30	0,43	3,61	4,54	7,67	4,06

ливо выраженный максимум накопления глауконитов и фосфоритов (см. рис. 14 и табл. 4).

Анализ данных табл. 5 и 6, отображающих изменение химического и минералогического состава песков в зависимости от удаления от области сноса, подтверждает правильность вывода, что эти изменения происходили под влиянием механической сортировки песков в зависимости от размера зерен минералов, их формы и удельного веса. Известные коррективы в распределение вносила геоморфология дна и гидро-

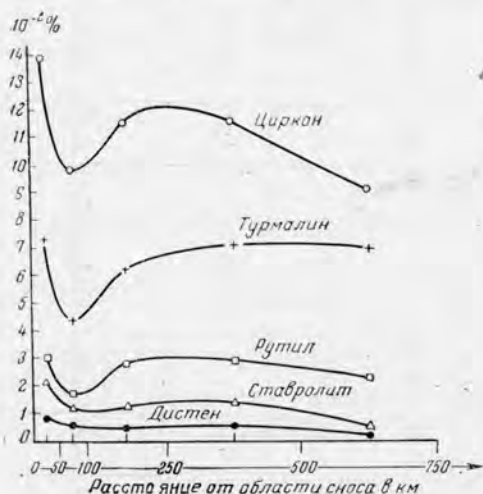


Рис. 15. Изменение среднего содержания циркона, турмалина, рутила, ставролита и дистена в песках Русской платформы с удалением от области сноса

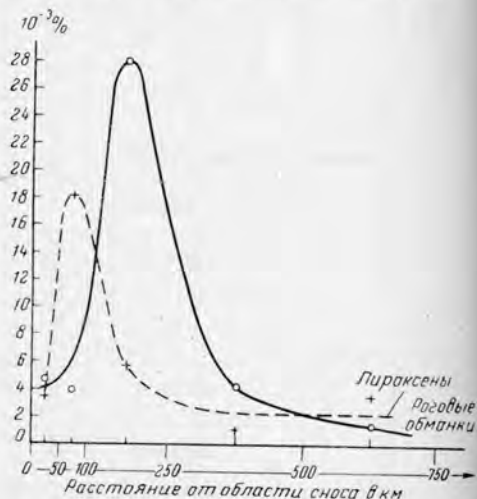


Рис. 16. Изменение среднего содержания пироксенов и роговых обманок в песках Русской платформы с удалением от области сноса

динамический режим бассейна [3, 19]. Данные распределения исключают или сводят до минимума роль химического разложения терригенных минералов на путях переноса от области питания к центру бассейна и, наоборот, говорят о решающем значении механической дифференциации. В непосредственной близости от области сноса (0—50 км) фиксируются максимальные концентрации таких тяжелых минералов, как циркон, турмалин, рутил, ставролит, шпинель, ильменит, титаномагнетит и другие рудные (рис. 15). Это распределение хорошо согласуется с общеизвестным фактом, что именно в данной зоне многие из этих минералов образуют россыпи в результате шлихования [48]. Максимумы распределения сравнительно менее плотных пироксенов и амфиболов сдвинуты немного дальше от области сноса в глубь бассейна (рис. 16). Еще дальше располагаются максимумы более легкого кварца, а затем полевого шпата. Кривые распределения граната и слюды отображают постепенный рост содержания этих минералов к центру бассейна (рис. 17). Это легко объясняется повышенной способностью к дальнему переносу в водной среде хорошо плавучих тонких листочков слюды, но требует специального объяснения в отношении граната.

В заключение кратко рассмотрим вопрос о зависимости химического и минералогического состава песков от глубины их современного залегания (табл. 7 и 8). Тщательный анализ данных табл. 7 показывает, что в химическом составе песков такая зависимость почти не обнаруживается. Содержание всех важнейших компонентов изменяется беспорядочно, то увеличиваясь, то уменьшаясь с ростом глубины залегания. Линейно уменьшается лишь процентное содержание

трехвалентного железа, что указывает на процесс его восстановления с погружением песчаных толщ в более глубокие горизонты стратисферы. Тенденции к уменьшению содержания обнаруживает также  $P_2O_5$ . Это скорее всего связано не столько с глубиной погружения песчаных пачек, сколько с тем, что наиболее глубоко прогнутые участки платформы расположены большей частью вдали от древней прибрежной зоны и мелкого шельфа, ближе к центру бассейнов, где образование фосфоритов обычно сходит почти на нет (см. рис. 14).

Данные табл. 8 обнаруживают в общем сходную картину. Содержания подавляющего числа минералов, в том числе всех породообразующих, изменяются хаотически, не обнаруживая прямой зависимости от глубины залегания песчаных толщ. Среди терригенных минералов такая прямая связь отчетливо выражена только у наименее устойчивых минералов (рис. 18) и прежде всего у пироксенов и амфиболов (рис. 19). Количество их закономерно уменьшается с глубиной и ниже уровня

2000 м они фактически исчезают из песчаных разрезов. Такое распределение с наибольшей вероятностью может быть объяснено эпигенетическим растворением наименее стойких минералов, какими и являются пироксены и амфиболы.

Таким образом, можно с уверенностью утверждать, что влияние эпигенеза на состав минеральных ассоциаций в платформенных условиях более скромное, чем это принято теперь считать. Первичные соотношения породообразующих терригенных минералов остаются практически неизменными даже на глубинах, близких к 3000 м ниже земной поверхности.

Глубина захоронения в известной степени сказывается на некоторых аутигенных минералах (карбонаты, фосфориты), количество которых в общем уменьшается с глубиной. Если в отношении фосфоритов справедливо объяснение, данное выше, когда мы рассматривали распределение  $P_2O_5$ , то для карбонатов это объяснение неприемлемо, так как их содержание в песчаных осадках бассейна обычно растет в сторону пелагических просторств (см. рис. 14). Это дает основание высказать предположение, что на больших глубинах происходит растворение карбонатных компонентов песков и переход кальция и магния в пластовые воды, имеющие, как правило, на этих глубинах высокую минерализацию и хлор-кальциевый или хлор-кальциево-магниево-магний состав.

Подводя итоги нашему исследованию, мы имеем все основания заключить, что химический и минералогический составы песков формируются в областях сноса в прямой зависимости от петрографического состава материнских пород, климатических условий их выветривания и режима колебательных движений областей сноса и седиментации. Периодический ход развития тектонических движений регулирует длительность воздействия климатических агентов выветривания, вовлекает в осадкообразование платформ чужеродный геосинклинальный материал, определяет периодические изменения химического состава песков и закономерную смену во времени терригенных и аутигенных минеральных ассоциаций. Эволюция химического состава песчаных пород обнаруживает те же тен-

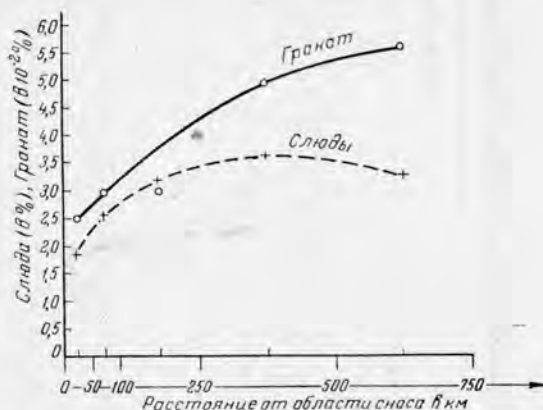


Рис. 17. Изменение среднего содержания граната и слюды в песках Русской платформы с удалением от области сноса

Изменение химического состава песчаных пород Русской платформы в зависимости от глубины их залегания

Интервалы глубин, м	Весовые проценты														Отношения											
	Число средних проб	Число образцов в пробах	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	CaO	MnO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	C <sub>opr</sub>	CO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	потери при прокаливании	сумма	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> O/Na <sub>2</sub> O	FeO/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO/MgO		
0—500	245	2547	72,94	0,45	6,70	2,63	1,27	1,77	4,48	0,061	1,89	0,43	0,28	3,69	0,37	2,76	100,04	0,09	0,07	15,58	0,35	4,40	0,48	2,53		
500—1000	61	1231	70,82	0,58	8,55	2,58	1,62	1,65	3,67	0,079	2,23	0,53	0,16	3,48	0,60	3,06	99,68	0,12	0,07	16,13	0,32	4,21	0,63	2,22		
1000—1500	44	1233	72,69	0,56	8,69	2,32	1,38	1,53	3,07	0,059	2,44	0,63	0,31	3,06	0,15	2,86	99,83	0,12	0,06	13,79	0,35	3,87	0,59	2,01		
1500—2000	46	901	80,07	0,54	6,56	1,84	1,97	1,07	1,22	0,053	1,49	0,40	0,30	1,39	0,08	2,84	99,90	0,08	0,08	16,40	0,29	3,72	1,07	1,14		
2000—2500	20	255	78,61	0,57	6,45	1,93	1,76	1,12	2,30	0,046	1,22	0,37	0,33	2,29	0,06	2,74	99,86	0,08	0,09	17,43	0,25	3,30	0,91	2,05		
2500—3000	5	50	75,21	0,55	7,36	1,47	1,26	1,11	3,87	0,049	1,15	0,64	0,31	3,16	0,05	3,29	99,54	0,10	0,07	11,50	0,24	1,80	0,86	3,49		
Сумма или среднее	421	6217	73,68	0,50	7,16	2,45	1,43	1,61	3,75	0,062	1,91	0,46	0,27	3,27	0,33	2,83	99,93	0,10	0,07	15,57	0,33	4,15	0,58	2,33		

## Изменение минералогического состава песчаных пород Русской платформы в зависимости от глубины их залегания

Интервалы глубин, м	Число образцов в пробах		Нерастворимый остаток, %	Гранулометрический состав (в % к нерастворимому остатку)				Выход тяжелой фракции, %																
	Число средних проб	Число образцов в пробах		Фракция > 0,25 мм	Фракция 0,25—0,1 мм	Фракция 0,1—0,01 мм	Фракция < 0,01 мм	Минералы легкой фракции, %																
								кварц	опал	халцедон	полевые шпаты	слюда	хлорит	графит	обломки кремнистых пород	обломки пород глиноземы и желез	пирит	фосфорит	глаукозит	карбонаты	растворимые и органические остатки			
0—500	262	2453	88,07	9,98	25,75	42,07	22,20	4,22	67,17	0,56	Следы	15,56	2,49	0,05	Следы	0,56	2,09	0,19	—	0,18	3,41	2,68	1,14	
500—1000	58	1143	86,52	6,85	17,34	44,15	31,66	3,47	70,44	—	0,03	16,77	5,28	Следы	—	0,87	1,05	0,07	—	Следы	4,69	0,27	0,06	
1000—1500	42	1284	88,72	6,24	21,16	44,24	28,36	2,06	67,60	0,03	Следы	18,76	4,06	0,14	0,01	0,63	3,59	—	—	»	4,87	0,99	0,26	
1500—2000	40	601	92,32	9,27	20,73	48,01	21,99	2,20	82,62	—	—	9,73	1,83	0,01	0,01	0,38	1,14	—	0,18	—	0,67	0,30	0,93	
2000—2500	16	285	90,73	15,02	20,68	44,82	19,48	2,06	83,84	0,17	—	7,10	2,19	0,12	—	0,44	2,48	Следы	—	—	1,56	0,04	—	
2500—3000	5	49	88,79	15,47	31,65	35,01	17,87	2,36	63,74	—	—	29,89	0,37	0,05	0,05	3,31	—	—	—	—	—	—	—	0,23
Сумма или среднее	423	5815	88,43	9,37	23,55	43,15	23,93	3,61	69,71	0,35	0,01	15,34	2,93	0,04	Следы	0,62	2,00	0,13	0,02	0,11	2,47	1,83	0,83	

Таблица 8 (продолжение)

Интервалы глубин, м	Минералы тяжелой фракции 10-5%																					
	луркон	рутил	турмалин	монацит	ксеноцит	корунд	шиннель	гранат	ставролит	лестен	силлиманит	аналазит	хлоритонд	актинолит	тремонит	анатит	эпидот	амфибол	пироксен	сфен	анатаз	брукит
0—500	10,37	2,78	4,99	0,03	Следы	Следы	0,08	3,54	1,64	0,75	0,10	Следы	0,02	0,01	Следы	0,98	5,56	2,04	1,13	0,42	4,27	0,01
500—1000	14,95	2,57	8,65	0,07	—	»	0,09	3,22	1,09	0,37	0,04	»	Следы	Следы	—	1,12	1,37	0,46	0,02	0,44	8,35	0,02
1000—1500	12,09	2,35	6,47	0,01	—	»	0,05	3,14	0,47	0,06	Следы	»	0,01	—	—	1,95	1,82	0,21	0,01	0,57	7,99	0,02
1500—2000	9,62	1,22	6,79	Следы	Следы	»	0,02	1,95	0,39	0,06	—	—	1,42	—	—	0,23	0,20	0,09	0,01	0,28	10,66	0,36
2000—2500	11,40	1,84	6,64	0,03	—	0,05	Следы	6,08	1,49	0,03	—	—	—	—	—	0,05	4,65	0,05	Следы	0,64	10,88	0,08
2500—3000	8,98	6,34	3,93	Следы	—	—	0,04	1,05	0,03	Следы	—	—	0,14	—	—	0,69	0,10	—	—	0,42	6,53	Следы
Сумма или среднее	11,12	2,57	5,86	0,03	Следы	Следы	0,07	3,37	1,31	0,52	0,07	Следы	0,15	0,01	Следы	0,97	4,01	1,36	0,67	0,44	6,08	0,05

Таблица 8 (окончание)

Интервалы глубин в м	Минералы тяжелой фракции (10-4 %)															Отношения							
	талькохлорит	магнетит, титано-магнетит	гематит	хромит	лимонит	гидроокислы железа	слюда	хлорит	обломки пород	халькопирит и др. сульфиды	пирит	сфалерит	глаукофанит	фосфорит	ангидрит	барит	карбонаты	вросит	кварц	полевые шпаты	кварц + кремнистые породы	обломки пород	полевые шпаты + обломки пород
0—500	23,99	30,25	3,68	0,06	Следы	48,02	19,54	0,37	0,40	0,73	49,18	0,01	6,60	32,57	19,30	2,04	145,58	0,70	4,32	7,44	3,84		
500—1000	11,14	24,39	0,04	Следы	—	20,93	18,51	0,09	—	7,27	21,21	0,19	1,65	1,57	4,77	2,83	189,24	—	4,20	15,97	4,00		
1000—1500	15,10	12,49	0,12	»	Следы	16,22	21,71	0,89	—	Следы	45,97	—	0,28	1,75	—	1,84	52,29	—	3,60	5,23	3,05		
1500—2000	8,76	5,18	0,03	—	»	4,82	4,35	0,18	—	0,02	41,05	—	0,03	0,17	—	0,38	122,22	—	8,49	8,53	7,64		
2000—2500	10,58	10,22	0,07	—	—	10,06	24,62	0,02	—	—	53,23	—	0,16	0,84	—	0,08	51,71	—	11,81	2,86	8,80		
2500—3000	24,89	2,77	—	—	—	12,80	12,49	—	—	—	39,39	—	—	—	—	—	115,21	—	2,13	29,89	2,24		
Сумма или среднее	19,41	24,23	2,30	—	—	35,21	18,29	0,34	0,25	1,45	44,32	0,03	4,33	20,61	12,61	1,89	136,30	0,43	4,54	7,67	4,03		

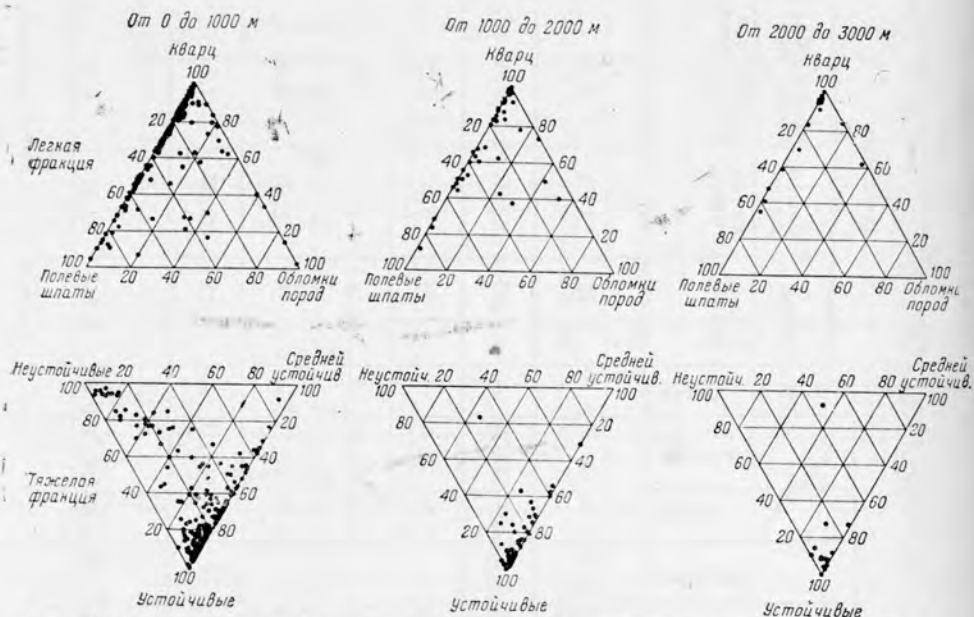


Рис. 18. Распределение терригенных минералов в песчаных породах Русской платформы в зависимости от глубины их залегания

денции, что и эволюция глин и карбонатов, но она выражена менее отчетливо вследствие доминирующего влияния периодических процессов. В развитии минеральных ассоциаций просвечивает тенденция к их упрощению и уменьшению числа минеральных видов за счет уничтожения наименее стойких, но она затухает на определенных стадиях вовлечением в минералообразование свежих глубинных пород и минералов.

Распределение терригенных минералов по фациальному профилю бассейнов зависит от их удельного веса, формы и гранулометрии и подчиняется законам механической дифференциации. Степень зрелости минеральных ассоциаций практически не связана с дальностью переноса

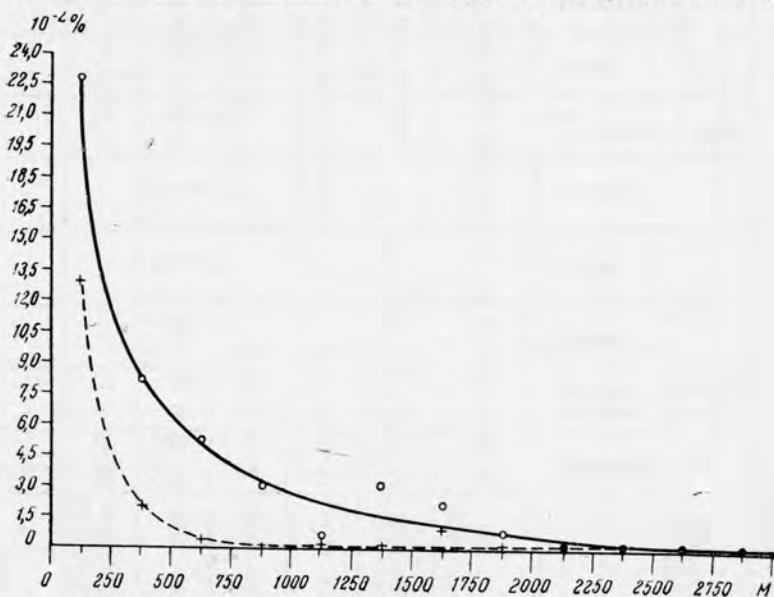


Рис. 19. Изменение с глубиной процентного содержания пироксенов и роговых обманок в песчаных породах Русской платформы

терригенного материала и его перемыванием на дне бассейнов. Не велико также влияние эпигенетических процессов, которые в условиях платформы почти не сказываются на химическом составе песков и в малой степени нарушают их первичную терригенную минералогию.

В заключение авторы считают своим долгом поблагодарить товарищей по работе: А. И. Ермишкину, Г. А. Казакова, Г. Н. Калену, Г. А. Корзину, М. И. Кулешову, О. В. Куликову, А. А. Мигдисова, Р. Ф. Рябову и З. В. Хлебникову, принимавших то или иное участие в работе на различных ее стадиях, в сборах каменного материала, его просмотре и составлении проб, в производстве химических анализов, статистической обработке их результатов и графическом оформлении.

*Институт геохимии и аналитической химии  
им. В. И. Вернадского АН СССР*

### Л и т е р а т у р а

1. Атлас литолого-фациальных карт Русской платформы. Т. I — палеозой, т. II — мезозой. М.—Л., Гостехиздат, 1952—1953.
2. Атлас литолого-палеогеографических карт Русской платформы и ее геосинклинального обрамления. Часть I — поздний докембрий и палеозой, часть II — мезозой и кайнозой. М.—Л., Гостехиздат, 1960—1962.
3. Б а т у р и н В. П. Петрографический анализ геологического прошлого по терригенным компонентам. Изд-во АН СССР, 1947.
4. Б е л о у с о в В. В. Основные вопросы геотектоники. Гостехиздат, 1962.
5. В е р н а д с к и й В. И. Очерки геохимии. ОНТИ, 1934.
6. В е р н а д с к и й В. И. Химическое строение биосферы Земли и ее окружения (в печати).
7. В и н о г р а д о в А. П. Геохимия рассеянных элементов в морской воде.— Успехи химии, 1944, 13, вып. 1.
8. В и н о г р а д о в А. П. Закономерности распределения химических элементов в земной коре.— Геохимия, 1956, № 1.
9. В и н о г р а д о в А. П. Химическая эволюция Земли. Чтения им. В. И. Вернадского, I. Изд-во АН СССР, 1959.
10. В и н о г р а д о в А. П. О происхождении вещества земной коры.— Геохимия, 1961, № 1.
11. В и н о г р а д о в А. П., Р о н о в А. Б., Р а т ы н с к и й В. И. Эволюция химического состава карбонатных пород.— В сб.: «Совещание по осадочным породам». Доклады, вып. 1. Изд-во АН СССР, 1952.
12. В и н о г р а д о в А. П., Р о н о в А. Б. Эволюция химического состава глин Русской платформы.— Геохимия, 1956, № 2.
13. В и н о г р а д о в А. П., Р о н о в А. Б. Состав осадочных пород Русской платформы в связи с историей ее тектонических движений.— Геохимия, 1956, № 6.
14. Г и н з б у р г И. И., Н а д ж а к о в а Г. Э., Н и к и т и н а А. П. Современное и древнее латеритное выветривание базальтов Бразилии и Русской платформы. В сб.: «Кора выветривания», вып. 4. Изд-во АН СССР, 1961.
15. Г р о с с е й м В. А. История терригенных минералов в мезозое и кайнозое Северного Кавказа и Предкавказья.— Труды ВНИГРИ, 1961, вып. 180.
16. Г у р о в а Т. И., К а з а р и н о в В. П. Литология и палеогеография Западно-Сибирской низменности в связи с нефтегазоносностью. Гостехиздат, 1962.
17. К а з а к о в Г. А., П о л е в а я Н. И. Некоторые предварительные данные по разработке послекембрийской шкалы абсолютной геохронологии по глауконитам.— Геохимия, 1958, № 4.
18. К а з а р и н о в В. П. Мезозойские и кайнозойские отложения Западной Сибири. Гостехиздат, 1958.
19. К л е н о в а М. В. Геология моря. Учпедгиз, 1948.
20. К о п е д и о в и ч А. В., К о с с о в с к а я А. Г., Ш у т о в В. Д. О некоторых особенностях эпигенеза терригенных отложений платформенных и геосинклинальных областей.— Изв. АН СССР, серия геол., 1961, № 6.
21. Л о г в и н е н к о Н. В. О позднем диагенезе (эпигенезе) донецких карбоновых пород.— Изв. АН СССР, серия геол., 1957, № 7.
22. Л ю с т и х Е. Н. Гипотеза дифференциации земной оболочки и геотектонические обобщения.— Сов. геология, 1961, № 6.
23. М и г д и с о в А. А. О соотношении титана и алюминия в осадочных породах.— Геохимия, 1960, № 2.
24. П о л е в а я Н. И., К а з а к о в Г. А., М у р и н а Г. А. Глаукониты как индикатор геологического времени.— Геохимия, 1960, № 1.
25. П у с т о в а л о в Л. В. Петрография осадочных пород, ч. 1—2. Гостехиздат, 1940.
26. Р о н о в А. Б. История осадконакопления и колебательных движений Европей-

- ской части СССР (по данным объемного метода).— Труды Геофиз. ин-та АН СССР, 1949, № 3 (130).
27. Р о н о в А. Б. Химический состав и условия формирования палеозойских карбонатных толщ (по данным литолого-геохимических карт).— Труды ГИН АН СССР, 1956, вып. 4.
  28. Р о н о в А. Б. Органический углерод в осадочных породах (в связи с их нефтеносностью).— Геохимия, 1958, № 5.
  29. Р о н о в А. Б. К последокембрийской геохимической истории атмосферы и гидросферы.— Геохимия, 1959, № 5.
  30. Р о н о в А. Б. Некоторые общие закономерности развития колебательных движений материков (по данным объемного метода). В сб.: «Проблемы тектоники». Госгеолтехиздат, 1961.
  31. Р о н о в А. Б., Е р м и ш к и н а А. И. Методика составления количественной литолого-геохимической карты.— Докл. АН СССР, 1953, 90, № 5.
  32. Р о н о в А. Б., Е р м и ш к и н а А. И. Распределение марганца в осадочных породах.— Геохимия, 1952, 86, № 4.
  33. Р о н о в А. Б., К о р з и н а Г. А. Фосфор в осадочных породах.— Геохимия, 1960, № 8.
  34. Р о н о в А. Б., М и г д и с о в А. А. Соотношение кларковых и рудных концентраций алюминия в осадочном цикле.— Докл. сов. геологов на XXI сессии Междунар. геол. конгр., проблема 1. Госгеолтехиздат, 1960.
  35. Р о н о в А. Б., Р а т ы н с к и й В. М. Метод установленных средних проб.— Докл. АН СССР, 1952, 86, № 4.
  36. Р о н о в А. Б., Х а и н В. Е. Девонские литологические формации мира.— Сов. геол. 1954, сб. 41.
  37. Р о н о в А. Б., Х а и н В. Е. Каменноугольные литологические формации мира.— Сов. геол., 1955, сб. 48.
  38. Р о н о в А. Б., Х а и н В. Е. Пермские литологические формации мира.— Сов. геол., 1956, сб. 54.
  39. Р о н о в А. Б., Х а и н В. Е. История осадконакопления в среднем и верхнем палеозое в связи с герцинским этапом тектонического развития земной коры.— Сов. геол., 1957, сб. 58.
  40. Р о н о в А. Б., Х а и н В. Е. Палеогеография и литологические формации материков в мезозое.— Докл. сов. геологов на XXI сессии Междунар. геол. конгр., проблема 12. Госгеолтехиздат, 1960.
  41. Р о н о в А. Б., Х а и н В. Е. Триасовые литологические формации мира.— Сов. геол., 1961, № 1.
  42. Р о н о в А. Б., Х а и н В. Е. Юрские литологические формации мира.— Сов. геол., 1962, № 1.
  43. Р о н о в А. Б., Х л е б н и к о в а З. В. Химический состав важнейших генетических типов глин.— Геохимия, 1957, № 6.
  44. Р у х и н Л. Б. Основы литологии. Гостоптехиздат, 1961.
  45. С о к о л о в Б. С. Проблема нижней границы палеозоя и древнейшие отложения докембрийских платформ Евразии.— Труды ВНИГРИ, 1958, вып. 126, геол. сб. № 3.
  46. С т р а х о в Н. М. О периодичности и необратимой эволюции осадкообразования в истории Земли.— Изв. АН СССР, серия геол., 1949, № 6.
  47. С т р а х о в Н. М. Общая схема осадкообразования в современных морях и озерах малой минерализации. В сб.: «Образование осадков в современных водоемах». Изд-во АН СССР, 1954.
  48. С т р а х о в Н. М. Основы теории литогенеза, т. 1 и 2. Изд-во АН СССР, 1960.
  49. Х а и н В. Е. Геотектонические основы поисков нефти. Азгефтеиздат, 1954.
  50. Х а и н В. Е. Анализ формаций как метод палеотектонических исследований.— Бюлл. Моск. об-ва испыт. природы, отд. геол., 1959, 34, № 2.
  51. Ш в е ц о в М. С. Петрография осадочных пород. Госгеолтехиздат, 1958.
  52. V i r c h F. Differentiation of the mantle.— Bull. Geol. Soc. Amer., 1958, 69, N 4.
  53. C l a r k e F. W. The data of geochemistry.— U. S. Geol. Survey, Bull 770. Washington, 1924.
  54. D a l y R. A. First calciferous fossils and the evolution of the limestones.— Bull. Geol. Soc. Amer., 1909, 20, N 4.
  55. К р у п и н П. D. Sediments and the search for oil.— Producers Monthly, 1948, 9.
  56. K u l p J. L. Origin of the hydrosphere.— Bull. Geol. Soc. Amer., 1951, 62.
  57. L e i t h C. K., M e a d W. J. Metamorphic geology. N. Y., 1915.
  58. M i d d l e t o n G. Chemical composition of sandstones.— Bull. Geol. Soc. Amer., 1960, 71, N 7.
  59. P e t t i j o h n F. J. Sedimentary rocks, 3 ed. N. Y., 1957.
  60. R u b e y W. W. Geologic history of sea water. An attempt to state the problem.— Bull. Geol. Soc. Amer., 1951, 62, N 9.
  61. R u b e y W. W. Development of the hydrosphere and atmosphere, with special reference to the probable composition of the early atmosphere.— Geol. Soc. Amer., spec. paper, 1955, N 62.
  62. T a l l m e n S. Sandstone types: their abundance and cementing agents.— J. Geol. 1949, 57.
  63. V i n o g r a d o v A. P. The elementary chemical composition of marine organisms. Seas foundation for marine research, memoir N 11. New Haven, 1953.

*М. Г. Валяшко*

## ГЕНЕЗИС РАССОЛОВ ОСАДОЧНОЙ ОБОЛОЧКИ

«...Любое проявление воды — глетчерный лед, безмерный океан, река, почвенный раствор, гейзер, минеральный источник — составляют единое целое, прямо или косвенно, но тесно связанное между собою...»

«...Сотни жидких водных растворов нашей планеты в той части, которая доступна нашему изучению, — все сосредоточены на суше. Жидкая водная оболочка в едином равновесии распадается на две части:

морская вода — сотни водных растворов суши...»

«...Диссиметрия, связанная с распределением суши и воды, есть явление земной коры, но не всей планеты...»

*В. И. Вернадский, 1935 г.*

Все природные воды являются растворами природных соединений. Главная их масса имеет концентрацию растворенных веществ, близкую к 3,5% — средней концентрации океанической воды. Вод почти чистых, с концентрацией растворенных веществ меньше 0,1%, относительно очень мало. Судя по ряду данных, растворов более концентрированных, чем океаническая вода, также не так много.

Происхождение пресных вод<sup>1</sup> понятно — они являются продуктами конденсации водяных паров атмосферы Земли или таяния льдов и снега. Иначе обстоит дело с соляными водами и рассолами — генезис их вызывает очень много споров и часто противоположных толкований [1, 3, 7, 17, 18, 21, 25, 26, 33, 34, 35, 36, 41, 43, 44, 48, 58, 63, 68, 73, 74, 77].

На поверхности Земли соляные воды распространены в аридных областях и образуются за счет интенсивного испарения морских или континентальных вод, в отдельных случаях за счет выщелачивания соленосных отложений. По мере углубления в осадочную толщу количество соляных вод постепенно возрастает и значительные их количества оказываются сосредоточенными на кристаллическом фундаменте.

Современные знания о более глубоких оболочках Земли позволяют говорить о том, что там мы должны встретиться с растворами, а не с чистой водой. Концентрация же этих растворов и их состав пока неясны. Прямых данных в этом отношении очень мало. Многое здесь не выходит за пределы отдельных наблюдений, а чаще научных догадок и экстраполяции.

В настоящей работе мы ставим задачу, опираясь по возможности на объективные и хорошо проверенные геохимические данные, разобраться в генезисе рассолов, встречаемых в осадочной оболочке Земли.

<sup>1</sup> Еще в 1932 г. автором было предложено делить воды по количеству растворенных веществ на пресные с концентрацией растворенных веществ не выше 0,1 вес. %; солоноватые с концентрацией 0,1—3,5% и соляные (или рассолы) с концентрацией больше 3,5%. Здесь мы придерживаемся этой классификации [9]. См. также «Журнал прикладной химии», 1939 г., т. 22, вып. 7 и «Доклады АН СССР», 1955 г., т. 102, № 2.





Здесь мы изложим некоторые выводы из наших многолетних исследований, посвященных геохимии природных вод, которые мы проводили в последнее время с А. И. Поливановой, И. К. Жеребцовой, Б. И. Метихом, Н. К. Власовой, а ранее с О. М. Корененко, В. П. Ерехович, А. И. Спирагиной, Г. К. Пельш, А. А. Нечаевой, Е. М. Петровой, Я. И. Тычино и др. [10, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19].

Позволим себе не приводить обзора существующих, часто противоположных точек зрения на происхождение таких рассолов в недрах нашей планеты, а сразу же приступим к изложению основного фактического материала. На некоторых точках зрения остановимся в конце, после рассмотрения всех материалов.

I. Начнем рассмотрение с хорошо установленных эмпирически фактов. Огромный размах поискового и опорного бурения на территории СССР за годы Советской власти, глубокая его научная обработка позволили коллективу исследователей ВСЕГЕИ во главе с И. К. Зайцевым создать первую гидрохимическую карту СССР, а коллективу Всесоюзного научно-исследовательского института галлургии под руководством М. П. Фивега построить карту распределения соленосных толщ на территории СССР [37, 75]. Эти две карты, научно обобщившие колоссальный фактический материал, позволяют проверить естественно напрашивающийся вопрос, не связано ли возникновение высокоминерализованных вод с соляными отложениями. На рис. 1 воспроизведена гидрохимическая карта СССР [37] в той ее части, на которой очерчена область распространения рассолов с концентрацией выше  $50 \text{ г/л}$  в нижних частях разреза с нормальной гидрохимической зональностью. При этом разной штриховкой отмечены подзоны с распространением особо концентрированных рассолов  $\Gamma_{>270}$  ( $> 270 \text{ г/л}$ ), концентрированных —  $\Gamma_{270}$  и крепких рассолов  $\Gamma_{100}$ . Причем подзоны отмечены и в тех случаях, когда высокоминерализованные воды обнаруживаются не только в верхних, но и в нижних частях их разреза. Этим мы выделяем области распространения в осадочной толще вод с минерализацией, превышающей океаническую.

На карте (рис. 2) выделены области распространения соленосных отложений, содержащих галит и включающих только гипсы и ангидриты. Карты построены в одном масштабе, в одной проекции.

Сопоставление этих двух карт показывает удивительное совпадение контуров распространения соляных отложений с контурами распространения концентрированных рассолов ( $\Gamma_{270}$  и  $\Gamma_{>270}$ ), а контуров гипсовоангидритовых отложений там, где они выделены, — с контурами крепких рассолов ( $\Gamma_{100}$ ).

Таким образом, эмпирически можно считать хорошо установленным факт территориального сонахождения на огромной территории СССР концентрированных рассолов в нижних частях разреза с распространением соленосных отложений.

В последние годы на это обстоятельство обращал внимание также и И. К. Зайцев [35, 36].

Необходимо отметить, что на территории артезианских бассейнов, в геологическом разрезе которых не обнаружены соляные или даже засоленные породы, в нижних частях разреза встречены воды, по минерализации ( $40\text{--}50 \text{ г/л}$ ) [37] лишь немного превышающие среднюю концентрацию солей в морской воде ( $36 \text{ г/л}$ ).

Существенно также отметить, что появление высокоминерализованных вод определяется не глубиной и часто связанной с нею гидрогеологической закрытостью, а только наличием или отсутствием соляных отложений в разрезе. В этом отношении весьма показательным отношением  $H : M$  (где  $H$  — глубина в метрах, а  $M$  — минерализация воды в граммах на 1 литр), введенное для этой цели И. К. Зайцевым [35].

II. С соленосными отложениями рассолы могут быть связаны двояко.

Состав океанической воды различной степени сгущения  
(в граммах на 100 г раствора [13])

Стадия сгущения	Стадии галогенеза	Соответствующие точки на рис. 3	Состав рассола							Сумма солей	Твердая фаза	Индексы				
			CaCO <sub>3</sub>	CaSO <sub>4</sub>	NaCl	MgSO <sub>4</sub>	KCl	MgCl <sub>2</sub>	NaBr			SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Mg <sup>2+</sup>			
														0,134	1,276	27,667
	Нормальная океаническая вода . . . . .	<i>ок</i>													6,5	18,3
Гипсовая	Начало садки гипса . . . . .		0,34	4,90	99,10	9,50	2,40	14,90	0,26	131,40		CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	7,2	21,2		
Галитовая	Начало садки галита . . . . .	<i>a</i>	0,52	0,46	244,1	24,0	5,20	33,40	0,59	275,27		CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O + NaCl	7,3	21,9		
Сульфатов магния	Начало садки эпсомита . . . . .	<i>e</i>	2,24	Следы	50,5	89,2	22,9	158,2	2,72	325,76		CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O + NaCl + MgSO <sub>4</sub> × 7H <sub>2</sub> O	24,6	80,0		
Сильвинитовая	Начало садки сильвина . . . . .	<i>c</i>	Неопр.	»	33,8	75,5	49,2	169,1	Неопр.	327,6		CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O + NaCl + MgSO <sub>4</sub> × 6H <sub>2</sub> O + KCl	20,75	79,6		
Карналитовая	Начало садки карналита . . . . .	<i>d</i>	3,01	»	24,2	64,4	31,6	218,4	3,9	345,5		CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O + NaCl + MgSO <sub>4</sub> × 6H <sub>2</sub> O + KMgCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	16,5	86,7		
Биплофитовая	Эвтоника . . . . .	<i>e</i>	4,57	»	10,5	39,9	1,9	308,6	5,99	371,46		CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O + NaCl + MgSO <sub>4</sub> × 6H <sub>2</sub> O + KMgCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O + MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	8,9	96,4		

Это могут быть маточные рассолы тех солеродных бассейнов, которые когда-то здесь существовали и в которых сформировались соляные отложения, обнаруживаемые в разрезе. Этот вид рассолов назовем седиментационными. Другой тип — рассолы, образующиеся за счет выщелачивания соляных и соленосных отложений проникающими к ним «чужими», например, поверхностными водами и растворами. Такие рассолы будем называть рассолами выщелачивания [17].

Какие же рассолы в основном распространены в недрах — седиментационные или выщелачивания? Для решения этого вопроса надо прежде всего попытаться найти различия в составе этих рассолов и выяснить характерные признаки каждой из двух разновидностей, а затем, уже на основании разработанных геохимических критериев, проанализировать фактический материал реальных разрезов.

Различия в составе и характерные признаки каждого из этих двух видов рассолов могут быть выведены из достаточно хорошо обоснованного геологическим материалом предположения о том, что появление сколько-нибудь значительных отложений соляных и соленосных пород в подавляющем большинстве случаев обязано своим происхождением морской или океанической воде [13]. После того как стабилизировалась на Земле жизнь, состав океанической воды на всем протяжении последующей геологической истории менялся очень мало. В особенности это касается основных компонентов, чему имеется множество доказательств. В океане в этот период было  $\text{Na}^{1+} > \text{K}^{1+}$ ,  $\text{Na}^{1+} > \text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^{-} > \text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^{-} > \text{Br}^{-}$ , причем и количественные соотношения оставались практически неизменными на длительном отрезке геологического времени. Об этом говорит множество самых различных данных, как-то количественный и качественный состав соляных отложений морского генезиса, величина бром-хлорного коэффициента в твердом галите, состав глауконитов и многое другое [11, 13, 21, 22, 23, 24, 25, 26].

Это дает нам основание применять для разработки количественных критериев в качестве эталона химический состав современной океанической воды.

В таблице 1 представлен состав океанической воды на разных стадиях ее сгущения и осаждения из нее солей. Этот же процесс рассмотрен графически на рис. 3. Как можно видеть из таблицы, в процессе сгущения морской воды и выделения из нее солей происходит разделение солей — в твердую фазу уходят гипс ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), галит ( $\text{NaCl}$ ), а в маточных рассолах накапливаются сернокислые соли магния, хлориды калия и магния. При дальнейшем сгущении сернокислый магний начинает выпадать в осадок, а в рассолах остается в основном хлорид магния с небольшой примесью  $\text{KCl}$  и  $\text{NaCl}$ . Чем глубже зашел процесс испарения, тем больше в рассолах хлорида магния. В процессе галогенеза происходит также и частичное разделение брома и хлора. Твердые хлориды резко обедняются бромом по сравнению с маточными рассолами, которые заметно обогащаются бромом [11, 25].

Опираясь на эти данные, можно установить количественные зависимости, характеризующие маточные рассолы морского происхождения на разных степенях их концентрирования. При выборе характерных компонентов или их отношений, необходимо учитывать те вероятные изменения, которые может претерпевать морская вода и рассолы морского происхождения при длительном пребывании или миграции в недрах. Иными словами необходимо учитывать метаморфизацию морских вод и рассолов.

Теория метаморфизации к настоящему моменту достаточно хорошо разработана плеядой отечественных ученых: А. А. Вериго, Н. С. Курнаковым, С. Ф. Жемчужным, С. А. Щукаревым, А. Е. Рыковским, А. Н. Бунеевым и др. [7, 8, 12, 15, 16, 50, 65, 66, 84] и позволяет утверж-

дать, что изменения состава рассола могут быть весьма разнообразны, но всегда закономерны и определяются той обстановкой, в которую попадает морской рассол. Можно выделить два основных направления изменения состава рассолов морского происхождения — метаморфизацию в прямом и метаморфизацию в обратном направлениях. Первая сводится к такому изменению состава рассола, при котором в нем сохраняются и появляются компоненты наиболее устойчивые в растворенном состоянии, т. е. обладающие максимальной растворимостью, устойчивые по отношению к биохимическим воздействиям.

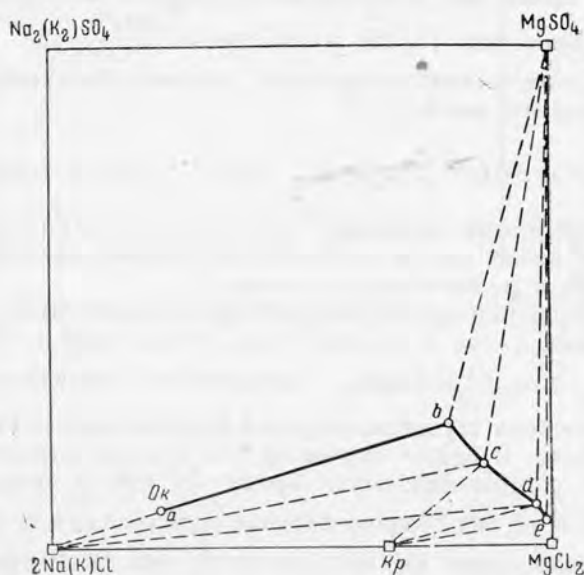


Рис. 3. Состав рассолов морского происхождения и твердых фаз из них выделившихся, нанесенные на диаграмму системы:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ .

*Ok* — точка, соответствующая составу океанической воды; *Kp* — составу карталлита; *a*, *b*, *c*, *d*, *e* — различным стадиям галогенеза (см. табл. 3)

Вторая, как говорит само название, будет иметь противоположный характер, т. е. в водах могут появляться и накапливаться менее устойчивые в растворенном состоянии компоненты, дающие не самые растворимые соединения, относительно легко осаждаемые широко распространенными анионами или катионами. Для недр характерна восстановительная обстановка, поэтому и в том и в другом случае устойчивыми будут восстановленные формы [12, 15].

Обстановка, способствующая развитию метаморфизации в прямом направлении: на поверхности — аридные условия и концентрирование, а в недрах — сохранение общей концентрации раствора, т. е. как раз такие условия, при которых могут обнаруживаться в недрах рассолы. Обратная метаморфизация развивается в областях, где идет постепенное вытеснение морской воды пресными, с постепенным прогрессирующим уменьшением общей концентрации природного раствора [10, 12, 13].

Морская вода относится к магниевому подтипу сульфатного типа рассола, и, метаморфизуясь в прямом направлении, будет переходить в хлоридный тип, теряя ион  $\text{SO}_4^{2-}$  и близкое к эквивалентному содержанию  $\text{Mg}^{2+}$ ; при дальнейшей метаморфизации оставшийся магний может частично замещаться на эквивалентное ему количество иона  $\text{Ca}^{2+}$  [15]. Устойчивыми

по отношению к процессам метаморфизации компонентами морской воды будут ионы хлора и брома. Остальные компоненты затрагиваются в той или иной степени процессами метаморфизации. Для нас существенна метаморфизация в прямом направлении, когда та часть магния, которая связана в морской воде с хлором, относительно устойчива и ее изменения могут быть легко учтены.

В качестве индикаторов при изучении морских рассолов можно выбрать содержание иона  $\text{Br}^{1-}$  или лучше величины его отношения к содержанию иона  $\text{Cl}^{1-}$  — так называемое, бромхлорное отношение  $\text{Br}^{1-}/\text{Cl}^{1-}$ , предложенное в свое время для распознавания генезиса вод А. П. Виноградовым и А. Н. Бунеевым [7, 25] и отношение  $\frac{\text{ЭMg}^x}{\text{ЭCl}}$ , где  $\text{ЭMg}^x$  — число грамм (миллиграмм)-эквивалентов иона магния, образующего в морских рассолах хлористый магний:

$$\text{ЭMg}^x = (\text{ЭMg}^{2+} + \text{ЭCa}^{2+}) - (\text{ЭHCO}_3^{1-}, \text{CO}_3^{2-} + \text{ЭSO}_4^{2-})^1.$$

При таком расчете этой величины учитываются и элиминируются те изменения, какие может внести в содержание магния, связанного с хлором, метаморфизация в прямом направлении.

Степень концентрирования морской воды может быть определена по содержанию иона хлора в весовой (для бромхлорного отношения) или эквивалентной для  $\frac{\text{ЭMg}^x}{\text{ЭCl}}$  форме. Зависимость изменения выбранных отношений от степени сгущения морской воды нагляднее всего прослеживается графически. В одном случае по оси ординат откладывается отношение весовых содержаний ионов брома ( $\times 10^3$ ) к содержанию ионов хлора:  $\frac{\text{Br} \cdot 10^3}{\text{Cl}}$ , а по оси абсцисс весовые содержания ионов хлора (грамм на килограмм или грамм на литр рассола) (рис. 4). В другом — по оси ординат откладывается отношение  $\frac{\text{ЭMg}^x}{\text{ЭCl}}$ , а по оси абсцисс  $\text{ЭCl}$  в грамм (или миллиграмм)-эквивалентах на 1 кг или литр рассола (рис. 5<sup>2</sup>).

Все фигуративные точки состава седиментационных рассолов морского происхождения будут располагаться вдоль этих кривых. Фигуративные точки рассолов выщелачивания лежат заметно ниже и правее этих кривых.

Эти кривые вместе с химическим типом являются объективным количественным критерием для выяснения генезиса соляных вод любой степени концентрации, начиная с морской.

III. Попробуем теперь, располагая выведенными критериями, разобраться в генезисе соляных вод осадочной толщи. Начнем рассмотрение с Иркутской области, где в последнее время буровыми работами Востсибнефтегеологии обнаружены рассолы исключительно высокой концентрации (до 420 г/кг) растворенных солей и весьма своеобразного состава. Изучением генезиса и геохимии этих рассолов автор занимался последние годы совместно с А. И. Поливановой, Б. И. Меттихом, И. К. Жеребцовой и Н. К. Власовой и др. [19]. Здесь кратко резюмируются основные выводы этих исследований.

<sup>1</sup> Здесь  $\text{ЭMg}^{2+}$ ,  $\text{ЭCa}^{2+}$ ,  $\text{ЭHCO}_3$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{ЭSO}_4^{2-}$ ,  $\text{ЭCl}^{1-}$  содержание грамм (миллиграмм) эквивалентов ионов соответственно  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^{1-}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^{1-}$  в 1 кг (или литре) раствора.

<sup>2</sup> Для построения эталонных кривых мы воспользовались данными Крымской научно-исследовательской соляной станции по изменению состава рассолов соляных озер морского происхождения в процессе их испарения в природных условиях [42], а также результатами собственных данных, полученных в опытах испарения воды Черного моря [13].

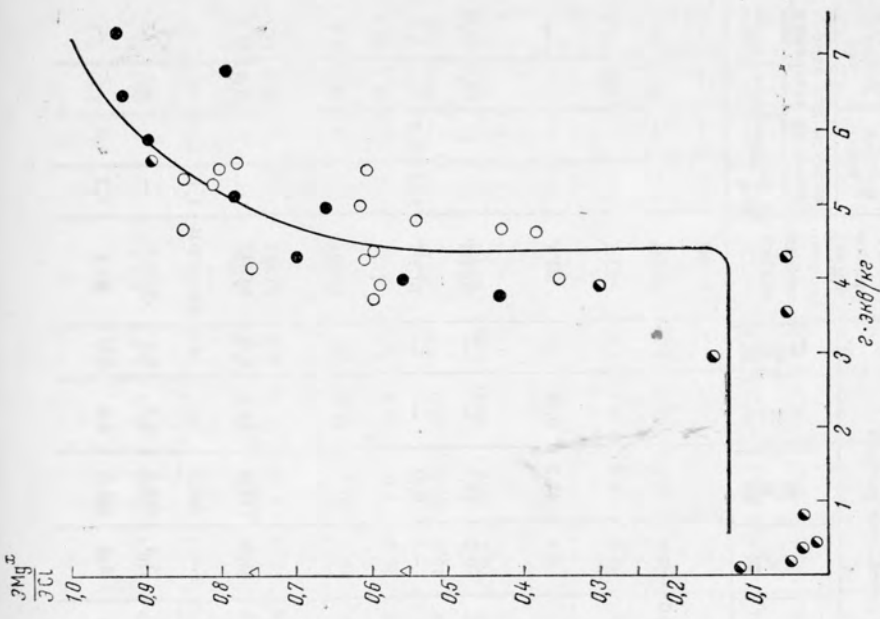


Рис. 5. График зависимости величины магний-кальциевого отношения от степени сгущения морской воды с нанесением на него данных для подземных соляных вод и рассолов Иркутской области [19].  
Условные обозначения те же, что и на рис. 4.

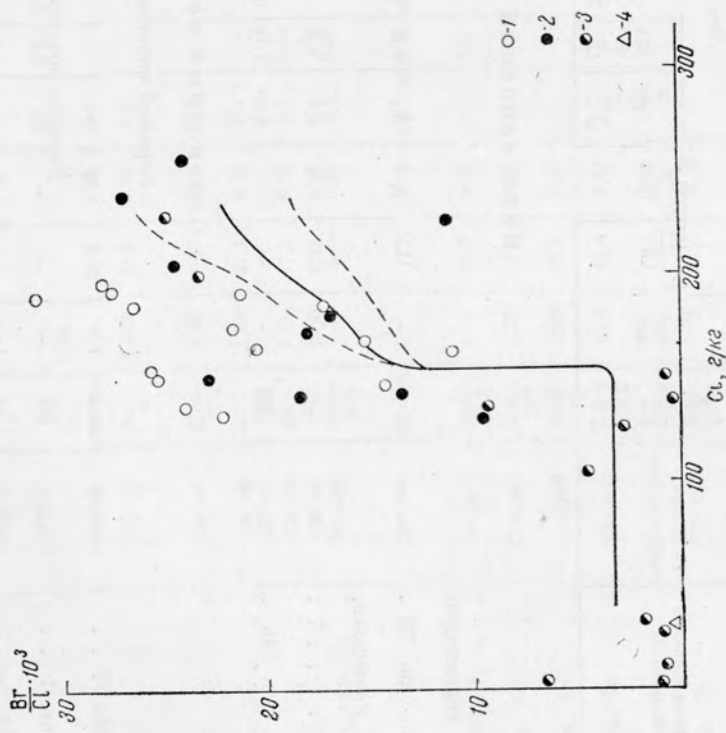


Рис. 4. График зависимости величины бром-хлорного отношения от степени сгущения морской воды с нанесением на него данных для подземных соляных вод и рассолов Иркутской области [19]:  
1 — воды подсолонного комплекса; 2 — воды нижнего соленосного подкомплекса; 3 — воды верхнего соленосного подкомплекса; 4 — воды надсоленосного комплекса.

Состав рассолов Иркутской области [19]

Разведочная площадь и номер скважины	Геологиче- ский возраст	Глубина водо- носного горизонта, м	Удель- ный вес	$\frac{\text{Br} \cdot 10^3 \cdot \text{ЭМг}^x}{\text{Cl} \cdot \text{ЭCl}}$	Вероятный состав солей, г/кг рассола							Органи- зация, произво- дственная анализ	Суль- фатный тип	Хло- ридный тип			
					$\text{Ca}[\text{HCO}_3]_2$	$\text{CaSO}_4$	$\text{MgSO}_4$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{CaCl}_2$	$\text{MgCl}_2$	$\text{NaCl}$				$\text{KCl}$	$\text{MgBr}_2$	
<b>Надсоленосный комплекс</b>																	
Иркутск. территория																	
санатория, скв. 223 .	Ст, bel	522—956	—	—	0,01	4,04	1,0	—	—	0,4	42,2	0,04	—	—	—		
Большая Разводная, скв. 1=10 . . . . .	Ст us	1238	1,046	0,15	0,14	0,4	—	—	5,5	0,2	48,2	—	—	—	—		
Новая Уда, скв. 24к .	Ст, vi	272	—	—	—	1,74	0,9	0,3	—	—	0,21	—	—	—	—		
															84,1	65,7	
<b>Соленосный комплекс</b>																	
Верхний подкомплекс																	
Зима, скв. 31к . . . . .	Ст, ang	444—458	1,3	23,4	0,89	—	—	—	239,7	32,26	17,1	19,7	5,4	—	—	77,0	13,1
Усть-Кут, скв. 1 . . . . .	Ст, ang	575	—	—	—	2,8	2,1	0,55	—	—	232,2	—	—	—	—	—	—
Половина скв. 1р . . . . .	Ст, bel	493	1,14	4,6	0,15	—	—	—	45,7	7,4	143,7	4,3	0,6	—	—	—	9,5
Тышта, скв. 1р . . . . .	Ст, bel + us	953, 948	1,21	0,7	0,006	4,42	0,7	—	—	1,0	247,5	0,5	0,11	—	—	—	—



Рассолы в Иркутской области обнаружены в отложениях нижнего кембрия. Они локализуются или в коллекторах внутри нижнекембрийской соляной толщи (усольская, бельская, булайская и ангарская свиты) или же в подстилающих соленосных отложениях мотской и ушаковской свит. Кое-где обнаружены рассолы и в отложениях, покрывающих соленосные, но обязательно в непосредственной к ним близости.

Все рассолы из внутрисоленосных отложений и из отложений, расположенных под соленосными, оказались рассолами хлоридного типа, богатыми хлористым кальцием и калием, бромом и обедненными NaCl (табл. 2). Расчет характеризующих генезис магниевых-хлоридного и бром-хлорного отношений и расположение их фигуративных точек (см. рис. 4 и 5) показали, что эти рассолы могут быть отнесены по своему генезису к маточным рассолам нижнекембрийских солеродных бассейнов, метаморфизованных в прямом направлении, в результате чего значительная часть  $MgCl_2$  оказалась замененной на  $CaCl_2$ .

Иной генезис у рассолов, которые встречаются в породах, покрывающих соленосные отложения. Эти рассолы не всегда хлоридного типа, часть из них относится к сульфатному типу, фигуративные точки выбранных отношений (см. рис. 4 и 5) лежат заметно ниже кривых магниевых-хлоридного и бром-хлоридного отношений. Эти рассолы бедны бромом. В них превалирует NaCl с небольшим количеством  $CaSO_4$ ; отношение Na/Cl близко к единице. Исходя из этих данных, их можно отнести к рассолам выщелачивания.

Таким образом, геохимический анализ генезиса рассолов Иркутской области показал, что эти рассолы теснейшим образом связаны с нижнекембрийскими соленосными отложениями. При этом, рассолы, обнаруживаемые в отложениях, покрывающих соленосные, оказались рассолами выщелачивания и образовались за счет растворения соленосных отложений подтекающими к ним водами.

Рассолы же в коллекторах внутрисоленосной толщи и, что весьма примечательно, в отложениях мотской и ушаковской свит, подстилающих соляные и сформировавшиеся в условиях нормального или даже опресненного бассейна (только верхняя часть мотских отложений формировалась в условиях бассейна повышенной солености), оказались маточными рассолами нижнекембрийского солеродного бассейна, метаморфизованными в прямом направлении.

Обнаружение высококонцентрированных маточных рассолов усольского солеродного бассейна в подстилающих отложениях мотской и ушаковской свит заставило нас поставить специальные экспериментальные исследования этого процесса на моделях. В результате проведенных экспериментальных исследований [19] установлено следующее.

1. Система из воды и располагающегося над ней более тяжелого рассола, пропитывающих пористые отложения и имеющих между собой гидравлическую связь, оказывается в гравитационном поле Земли неустойчивой и стремится прийти к равновесию. Более тяжелые рассолы стремятся занять наиболее низкое положение, более легкие воды — подняться кверху — всплыть.

2. Это передвижение осуществляется струями тяжелых рассолов вниз, а воды — кверху. При этом растворы, с различным удельным весом ведут себя в значительной мере как несмешивающиеся жидкости<sup>1</sup>.

3. Равновесие наступает тогда, когда жидкости распределятся по удельному весу: с большим — внизу, с меньшим — вверху.

<sup>1</sup> Такой же характер перемещения растворов с различной плотностью был установлен А. Т. Морозовым для грунтовых вод орошаемых оазисов [56, 57]. На возможность вертикального перемещения рассолов по ослабленным зонам указывал также Н. К. Гирицкий [30].

4. Наличие глинистых, трудно проницаемых прослоев, не меняя явления, по существу замедляет приход к равновесию.

Если слой воды и рассола разделить слоем песка, то можно ясно заметить поднятие струй воды через слой рассола и опускание струй рассола через слой воды. Это хорошо видно на приведенной фотографии (рис. 6).

Струйный характер движения растворов с различной плотностью в пористой среде виден и на рис. 7, на котором представлено изменение



Рис. 6. Фотография опыта, в котором слой рассола в верхней части сосуда отделен слоем песка от расположенной под ним воды

Благодаря специальному способу освещения хорошо видны струи воды, поднимающиеся через рассол кверху и образующие над ним слой разбавленного раствора, и струи рассола, спускающиеся вниз [18]

содержания ионов хлора в пропитывающих песок растворах во времени в разных частях вертикальной колонки. Опыт был поставлен так, что в нижнюю часть трубы, высотой свыше 4 м, поставленную вертикально и закрытую снизу, был загружен песок, насыщенный водой, а в верхнюю — песок, насыщенный рассолом; через 25 часов жидкости распределились по удельному весу и после этого в течение нескольких месяцев никаких изменений не произошло. Весьма интересен период становления равновесия, когда вода частично успевает всплыть кверху, а рассол частично опустится вниз. В верхней половине трубы, ниже появившегося опресненного слоя, сохраняется рассол, а в нижней половине над опустившимся рассолом — почти не затронутая осолонением вода (см. рис. 7 кривые распределения через 5, 10 и 12 часов после начала опыта).

Если то, что было установлено в наших опытах, применить к осадочной толще, то образующиеся в каком-либо месте поверхности Земли (как правило, в геологическом смысле очень быстро) соленосные отложения и пропитывающие их рассолы, должны влиять на состав и концентрацию вод, расположенных ниже, поскольку и здесь образуется система из более тяжелых по удельному весу рассолов наверху, и более легких вод под ними. Со временем составы всех вод из пород, подстилающих

соленосные отложения, должны нести на себе отпечаток влияния маточных рассолов, пропитывающих соляные отложения. Такая картина наблюдается в Иркутском амфитеатре и должна наблюдаться повсюду, где распространены соленосные отложения и где было достаточно времени для проникновения рассолов вниз, а воды кверху.

Этот вывод был проверен на водах Русской платформы, где как известно, на больших площадях происходило солеобразование в девоне и перми.

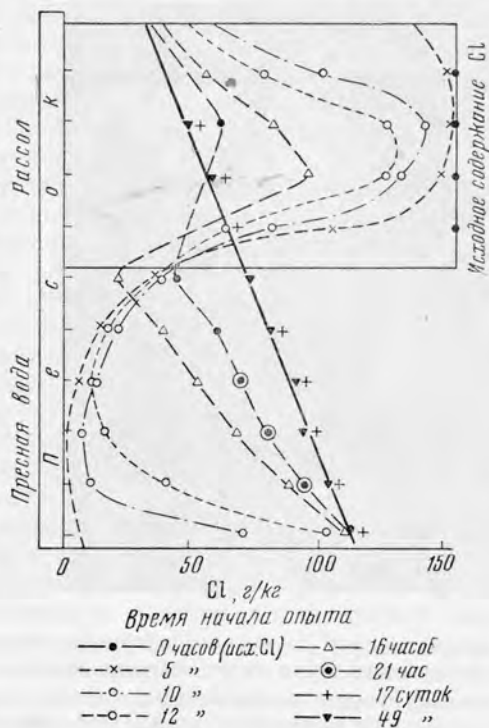


Рис. 7. Диаграмма изменения концентрации растворов в нижней и верхней частях трубы с песком во времени.

Исходное состояние в верхней части трубы пропитан рассолом, в нижней — водой; 1 — 0 часов от начала опыта; 2 — 5 часов от начала опыта; 3 — 10 часов от начала опыта; 4 — 12 часов от начала опыта; 5 — 16 часов от начала опыта; 6 — 21 час от начала опыта; 7 — 17 суток от начала опыта; 8 — 49 суток от начала опыта [18]

Как можно видеть на рис. 8, составленном А. И. Поливановой, воды из отложений, подстилающих соленосные, оказываются высоко минерализованными независимо от того, в каких условиях образовались вмещающие их отложения. Все обнаруженные под соленосными отложениями рассолы хлоридного типа. Расчет магний-хлоридного и бром-хлорного коэффициентов показал, что эти рассолы должны быть отнесены к маточным рассолам соответствующих солеродных бассейнов, правда, несколько разбавленным за счет большого объема пропитывающих подстилающие соленосные отложения вод (фигуративные точки этих отношений на рис. 9 и 10 оказались смещенными несколько влево).

Приведенный здесь фактический материал, как нам кажется, убедительно показывает, что подавляющее большинство рассолов, обнаруживаемых в осадочной толще, обязано своим происхождением тем солеродным бассейнам, которые существовали в данном месте в геологическом

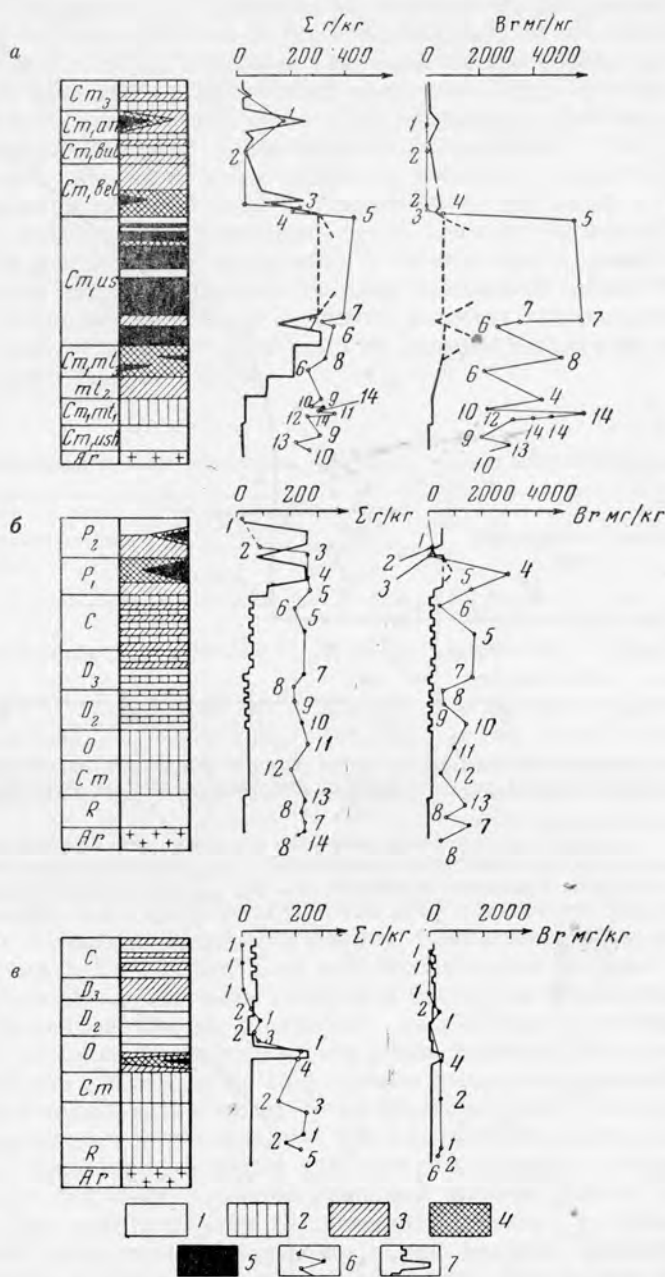


Рис. 8. Диаграмма, демонстрирующая концентрацию рассолов и природных растворов, пропитывающих осадки в юго-западной окраине Сибирской платформы (а) на востоке (б) и западе (в) Русской платформы и содержание брома в них, определенные по данным опробования при бурении и тех концентраций и содержаниях брома, какие должны были быть там обнаружены, судя по литологии этих пород и палеогеографической обстановке их формирования [17]:

1 — фации современного бассейна.  $\varepsilon = 35$  г/кг; 2 — фации моря нормальной солености.  $\varepsilon = 35$  г/кг; 3 — фации моря повышенной солености  $160$  г/кг  $> \varepsilon = 33$  г/кг; 4 — фации соленой лагуны  $280$  г/кг  $> \varepsilon = 160$  г/кг; 5 — фации очень соленой лагуны  $> 230$  г/кг; 6 — линия изменения минерализации подземных вод или содержание в них брома; 7 — гипотетическая линия изменения минерализации или содержания брома в водах бассейнов осадконакопления;

С к в а ж и ы-т о ч к и на кривых: а) 1 — Усть-Кут; 2 — Половина; 3 — Жигалово; 4 — Половина; 5 — Балхта; 6 — Оса; 7 — Тыреть; 8 — Парфеновка; 9 — Кутулак; 10 — Оса; 11 — Тыреть; 12 — Парфеновка; 13 — Еловка; 14 — Тыреть; б) 1 — Котлас; 2 — Серогово; 3 — Соликамск; 4 — Колгапы; 5 — Чусовские городки; 6 — Котельник; 7 — Черкушка; 8 — Глазов; 9 — Гомошурья; 10 — Языково; 11 — Москва; 12 — Котлас; 13 — Солигалии; 14 — Азнакаево; в) 1 — Москва; 2 — Валдай; 3 — Зубцов; 4 — Повозовка; 5 — Редкино

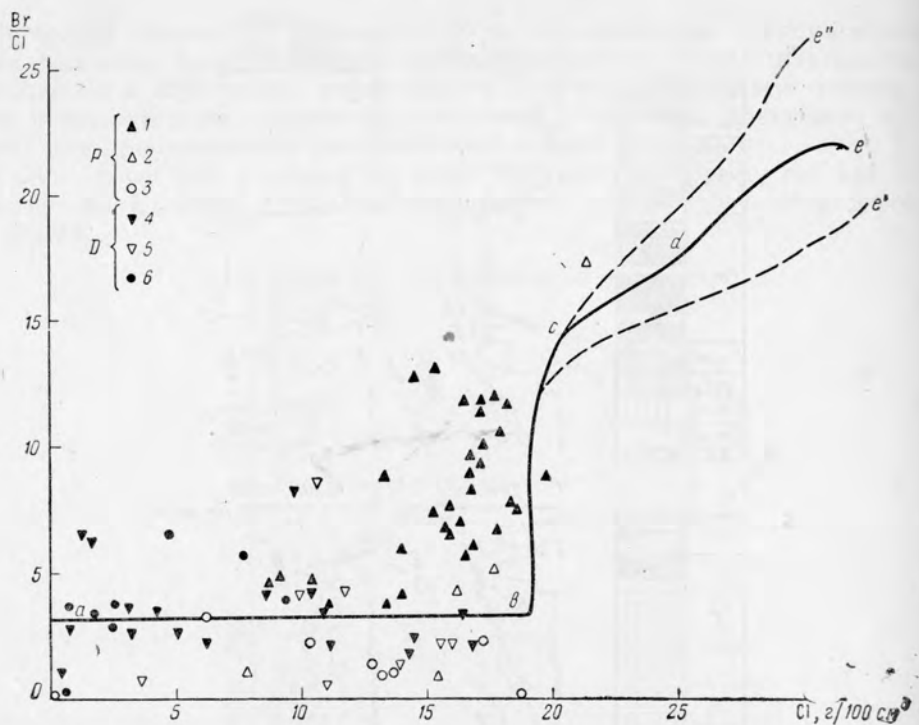


Рис. 9. График зависимости величины бромхлорного отношения от степени сгущения морской воды с нанесением на него данных для подземных вод Русской платформы [17].

Воды из пород: 1 — подстилающих пермские соленосные отложения; 2 — пермских соленосных отложений; 3 — над пермскими соленосными отложениями; 4 — подстилающих девонские соленосные отложения; 5 — над девонскими соленосными отложениями; 6 — над девонскими соленосными отложениями

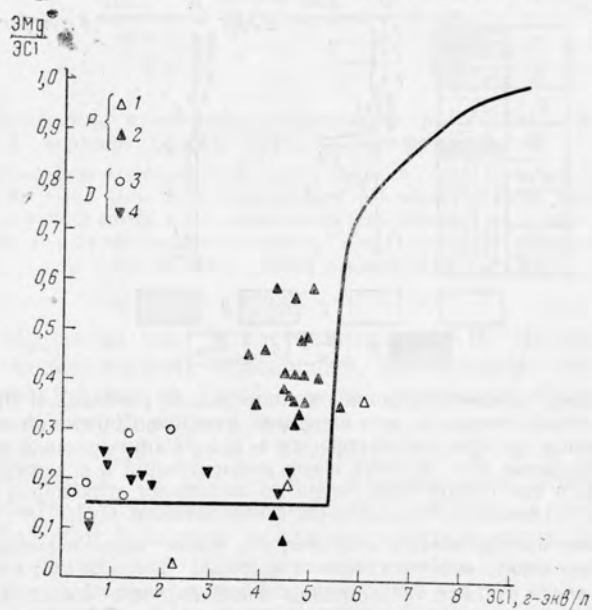


Рис. 10. График зависимости величины магний-хлоридного отношения от степени сгущения морской воды с нанесением на него данных для подземных рассолов Русской платформы [17].

Воды из пород: 1 — пермских соляных отложений; 2 — подстилающих пермские отложения; 3 — над девонскими отложениями; 4 — девонских соленосных отложений и отложений, расположенных под ними

прошлом и привели к формированию соленосных отложений. При этом оказалось, что все рассолы внутри соленосных отложений (если в них имеются коллекторы) и под ними оказываются маточными рассолами или продуктами смешения с маточными рассолами. Рассолы выщелачивания встречаются в основном в отложениях, покрывающих соленосные, но в непосредственной близости к контакту с последними [17].

Несколько слов об объемах маточных рассолов, образующихся в процессе испарения морской воды и отложения из нее солей на разных стадиях. Нагляднее всего представить эти объемы по отношению к объемам выделенной твердой соли, поскольку о размахе этого процесса мы можем сейчас судить лишь по размерам твердых отложений солей. Такие данные вместе с указанием на стадию сгущения и состав выделенных солей приведены в табл. 3, рассчитанной нами по данным Крымской научно-исследовательской станции [42].

Таблица 3

Отношение объема маточного рассола к объему выделившихся солей

Стадия сгущения морской воды	Интервал концентраций растворенных солей		Выделившиеся в осадок соли	$\frac{V_{\text{расс}}}{V_{\text{сол}}}$
	в г/ка	в г/л		
Гипсово-карбонатная .	150—266	175—324	Карбонаты кальция, магния, гипс . . . .	185
Галитовая . . . . .	266—320	324—418	Те же соли + галит . .	1,88
Сульфатов магния . . .	320—345	418—457	Те же соли + эпсомит и гексагидрит . . . .	0,93
Карниллитовая . . . .	345—365	457—497	Те же соли + сильвин, а затем карналлит . .	0,50

Из приведенных цифр следует, что объем маточных рассолов, формирующихся на стадии выделения галита, превышает объем выделившейся твердой соли в 2—185 раз. Так как большинство соляных месторождений представлено в основном галитом и только на части некоторых соленосных бассейнов можно проследить дальнейшее сгущение, то объем маточных рассолов будет превышать объем выделившихся твердых солей не меньше, чем в 2 раза (и до 185). Иными словами на каждый кубический километр отложившихся солей будет формироваться не менее 2 км<sup>3</sup> маточных рассолов, с концентрацией 320 г/ка (418 г/л). А так как такие концентрации относительно редки для обнаруживаемых в недрах рассолов, то и объем маточных рассолов (меньшей концентрации) будет заметно больше. Для этих рассолов гидрогеологи никогда не находили места, считая, что в процессе уплотнения пород рассолы отжимаются вверх и включаются в общий цикл циркуляции воды. Как можно было убедиться, это далеко не так. Только некоторая небольшая часть маточных рассолов, оказавшаяся над соленосными породами, может таким образом размываться. Главная же часть будет опускаться вниз в нижележащие отложения, пропитанные более слабыми по концентрации и более легкими по удельному весу растворами, вытесняя последние вверх.

IV. Приведенные здесь наблюдения, данные и результаты экспериментальных исследований механизма перемещения вод с разным удельным весом в пористых средах позволяют дополнить существующие представления о движении вод в осадочной толще.

В областях открытых структур с интенсивным водообменом преобладает движение воды по водоносному горизонту от мест с более высоким

гидравлическим напором к местам с более низким. В областях закрытых — затрудненного водообмена — движение по пласту ничтожно и здесь преобладает сквозпластовое струйное вертикальное перемещение вод с различным удельным весом — тяжелых вод вниз, легких — вверх. Наиболее отчетливо это проявляется в участках, в разрезе которых имеются соленосные отложения, свидетельствующие о том, что в данном месте в какой-то отрезок геологического времени создавались условия, благоприятные для формирования природных растворов с высоким удельным весом, а в последующем — геологические условия содействовали сохранению этих отложений. В соответствии с этим при гидрохимическом и гидрогеологическом изучении территорий, в разрезе которых обнаружены соленосные отложения, должны выделяться по вертикали три естественных зоны (три комплекса) отложений\* комплекс пород, расположенных над соленосными отложениями, комплекс соленосных отложений и комплекс отложений, подстилающих соленосные и продолжающихся вплоть до фундамента. Эта нижняя зона — подсоленосных пород — будет характеризоваться замкнутой циркуляцией, особенно на платформах, вертикальным струйным перемещением тяжелых рассолов через все пласты вниз, а более легких вод таким же способом вверх, и только весьма и весьма медленным, трудно учитываемым движением вдоль пластов в направлении меньших гидравлических напоров [17].

Верхняя зона — надсоленосная — будет отличаться от других областей, где не обнаружено соленосных отложений, только тем, что в ее нижней части, на контакте с соленосными отложениями, будут образовываться и накапливаться тяжелые рассолы выщелачивания.

В тех случаях, в разрезе которых мы не находим соленосных отложений (следовательно, в их геологической истории не было периодов формирования вод повышенной солености), наиболее минерализованной и наиболее плотной водой являлась морская вода. В этих случаях морская вода стремится занять наиболее низкое положение — опуститься вниз. В соответствии с этим на фундаменте мы находим воды с минерализацией, близкой к океанической, иногда слегка повышенной до 40—50 г/л. Хорошим примером может явиться Западно-Сибирская низменность, где в юрских отложениях на глубине 2500—2900 м обнаруживаются воды с суммой растворенных солей до 30—50 г/л с  $\frac{\Sigma Mg^{x}}{\Sigma Cl} = 0,12—0,14$  и  $\frac{Br \cdot 10^3}{Cl} = 3,1—4,1$  [39], что говорит о том, что это — седиментационная, метаморфизованная в прямом направлении морская вода.

V. Проведенное на материале отечественных данных рассмотрение генезиса рассолов в недрах осадочной оболочки Земли позволяет с достаточным основанием утверждать следующее. Подавляющее большинство высококонцентрированных рассолов, обнаруживаемых в осадочной оболочке, обычно в нижних ее частях, обязано своим происхождением концентрированию на поверхности Земли в аридных условиях обычно больших масс океанической воды и в значительно меньших масштабах вод континентального происхождения. Гравитационное поле Земли оказало свое влияние на распределение этих рассолов в осадочной толще, определив их направленное движение вниз и всплытие более легких вод кверху. Такое распределение растворов с разным удельным весом является действительно нормальным и приводит к хорошо известной [41], но далеко не всегда правильно объясняемой [48 и др.] вертикальной гидрохимической зональности природных растворов. Нарушается эта зональность в тех случаях, когда составляющая движения по водоносному горизонту оказывается очень значительной, заметно большей, чем гравитационная составляющая, и когда имеется для воды возможность ухода [разгрузки] из системы. Такие условия обычно осуществляются в предгорьях, где могут создаваться очень высокие гидростатические напоры. Примером таких

областей могут служить Прикаспийская низменность Туркмении, Апшеронский полуостров, в какой-то части Прикарпатье. Однако эти осложнения носят местный характер и никак не могут изменить общую тенденцию постепенного накопления в нижних частях осадочной толщи наиболее концентрированных в данном разрезе природных растворов. Определяется это, как мы видим, гравитационным полем Земли, действующим постоянно и направленно. Сказывается это действие на движении природного раствора как целого, а не его отдельных составляющих, как это предполагал К. В. Филатов [76]. В океане конвекционные движения определяют распределение воды. Подобно этому и в океане капельно-жидкой воды, которая пропитывает осадочную толщу, конвекция определяет распределение вод различной плотности и состава.

Сосредоточение наиболее концентрированных природных растворов в нижних частях осадочной толщи приводит к тому, что именно вместе с этими в основном хлоридными растворами большей или меньшей концентрации, осадочные породы в процессе своего опускания попадают в метаморфическую оболочку. Поэтому метаморфический процесс должен рассматриваться обязательно с учетом того, что природные воды, пропитывающие осадочные отложения, в подавляющем большинстве случаев являются хлоридными растворами.

Как правило, концентрированные растворы мобилизуются в метаморфическом процессе и содействуют переносу целого ряда элементов, нерастворимых или мало растворимых в чистой воде или слабых растворах, но хорошо растворимых в концентрированных рассолах при высоких температурах и давлениях, что было показано М. И. Равичем и сотрудниками для шеелита и дипломанткой кафедры геохимии А. Н. Бориной для повеллита (в лаборатории М. И. Равича) [61, 62].

О составе растворов глубоких оболочек можно с какой-то степенью достоверности судить по составу жидких включений в кварце и других минералах и породах. Это обычно достаточно высоко концентрированные рассолы, главными компонентами которых являются хлориды натрия, кальция, калия и магния. Некоторые авторы [33, 34, 44 и др.], видя это чисто внешнее сходство в составе рассолов осадочной толщи и включений в минералах, склонны приписывать первым ювенильное происхождение. Как следует из сказанного, наоборот, рассолы во включениях, особенно гранитных пород и их производных, можно скорее считать мобилизованными в метаморфическом процессе и соответственно измененными рассолами морского происхождения, т. е. в значительной степени циклическими, а не ювенильными.

Мы попробовали для рассолов из включений рассчитать те же характерные отношения, какие мы рассчитывали для рассолов осадочной толщи. К сожалению, нет достаточно полных анализов, а часто и определений концентрации рассолов, поэтому практически не удается воспользоваться бром-хлорным отношением. Величина же  $\frac{\text{ЭMg}^x}{\text{ЭCl}}$  может быть определена для многих рассолов из включений (табл. 4).

Как можно видеть из этой таблицы, только очень немногие рассолы имеют отношение  $\frac{\text{ЭMg}^x}{\text{ЭCl}}$ , отвечающее растворам морского генезиса. Для большинства оно много ниже. Уже этот небольшой экскурс в область составов говорит о том, что внешняя аналогия в их составе ничего не может доказать ни за, ни против, и требуется более глубокое и всестороннее исследование.

Как следует из сказанного, к настоящему моменту имеется достаточное количество объективных научно проверенных фактов, говорящих о том, что встречаемые (практически повсеместно) в нижних частях осадочной оболочки в той или иной степени концентрированные большей

Величина отношения  $\frac{\text{ЭMg}^x}{\text{ЭСi}}$  в газво-жидких включениях, рассчитанные  
из литературных данных

Образец	Район взятия образца	$\frac{\text{ЭMg}^x}{\text{ЭСi}}$	$\frac{\text{Cl}'}{\text{л}}$	Литературный источник
Гипс из отложений се- ры . . . . .	—	0,013	—	Sjögren [90]
Флюорит темно-фиолето- вый . . . . .	—	0,137	—	Г.Г.Грушкин и др. [32]
Флюорит фиолетовый . . . . .	—	0,22	—	»
Флюорит зеленый . . . . .	—	1,18	—	»
Исландский шпат, обр. 1	Гончакское месторож- дение	0,88	2331,1	Е. Я. Кневленко [46]
То же, обр. 2 . . . . .	Гончакское месторож- дение	0,78	4366,0	»
Исландский шпат . . . . .	Месторождение Шпат	0,98	2668,0	»
То же	Индымское месторожде- ние	0,56	1286,0	»
» »	Куктулинское место- рождение	0,46	1000,0	»
» »	Янгуракское месторож- дение	0,68	1294,0	»
Кальцит . . . . .		0,30	—	А. В. Скропышев [69]
То же, обр. 166 . . . . .	—	0,034	—	А. А. Шарков [78]
» » обр. 119 . . . . .	—	125	—	»
» » обр. 180 . . . . .	—	0,76	—	»
» » обр. 284 . . . . .	—	0,44	—	»
Исландский шпат . . . . .	Богучулинск (Средняя Азия)	1,05	—	Н. И. Андрусенко [2]
То же . . . . .	Тува	33,6	—	»
Жильный кварц (сред- нее из 6 проб) . . . . .	—	0,29	2040,0	Л. Н. Коптун [47]
Кварц, обр. 1 . . . . .	—	0,10	—	Е. И. Вульчин [29]
То же, обр. 4 . . . . .	—	0,03	—	»
» » . . . . .	—	0,171	—	»
Кварц, обр. 5 . . . . .	—	0,61	—	»
То же, обр. 8 . . . . .	—	0,245	—	»
» » обр. 9 . . . . .	—	0,19	—	»
» » обр. 10 . . . . .	—	0,15	—	»
» » обр. 11 . . . . .	—	0,06	—	»
» » обр. 12 . . . . .	—	0,28	—	»
Гранит . . . . .	—	4,34	—	А. Н. Захарченко [40]
Кварц . . . . .	—	0,176	—	»
То же . . . . .	—	0,157	—	»
Кварц бесцветный 574 . . . . .	—	0,53	—	Л. Е. Лисицын [53]
Кварц светло-серый, обр. 100-1 . . . . .	—	2,15	—	»
То же, обр. 100-11 . . . . .	—	1,20	—	»
Морион, обр. 110 . . . . .	—	0,88	—	»
Кварц бесцветный, обр. 631 . . . . .	—	1,30	—	»
То же, обр. 185 . . . . .	—	1,82	—	»

Таблица 4 (окончание)

Образец	Район взятия образца	$\frac{\text{ЭМг}^x}{\text{ЭСІ}}$	$\frac{\text{СІ}'}{\text{л}}$	Литературный источник
Кварц бесцветный, обр. 649 . . . . .	—	1,82	—	Л. Е. Лисицин [53]
» » обр. 538 . . . . .	—	2,01	—	»
» » обр. 75, 83, 140	—	1,33	—	»
» » обр. 157 . . . . .	—	1,21	—	»
» » обр. 601 . . . . .	—	0,275	—	»
		0,568	—	»

частью хлоридного типа природные растворы обязаны своим происхождением в подавляющем числе случаев морской воде и продуктам ее сгущения на поверхности в солеродных бассейнах. Являясь наиболее тяжелыми жидкостями, они опускаются на фундамент, занимая тем самым более устойчивое в гравитационном поле Земли положение. Та гидросфера, о которой говорит В. Ф. Дерпгольд [33] и которой он приписывает ювенильное происхождение, имеет, судя по всем приведенным данным, в настоящий стабилизировавшийся этап развития нашей планеты поверхностное происхождение и связана, как уже указывалось, с морской водой и продуктами ее концентрирования на поверхности. Недавно мы имели возможность показать, что подавляющее большинство минерализованных вод осадочной оболочки Земли обязано своим происхождением морской воде [14].

Из сказанного совсем не следует, что автор отрицает какую-либо роль ювенильных вод в современный период развития Земли. Здесь мы коснулись и разобрали собственно цикл миграции, охватывающий в основном биосферу и захватывающий лишь верхнюю часть литосферы.

Одновременно с этим на всем протяжении истории Земли идет направленный процесс ее развития с формированием земной коры и связанной с ней гидросферы. Этот процесс лучше всего объясняется, как показал А. П. Виноградов [27, 28], процессом зонного проплавления мантии с переходом в расплав наиболее «легкоплавких» компонентов, к которым принадлежит и вода. По мере продвижения к поверхности этот легкоплавкий расплав по достижении определенной глубины будет распадаться на две фазы — водную и силикатную, между которыми будут распределяться все прочие компоненты, каждый по своим законам распределения. В каком бы состоянии жидкости или надкритического флюида не находилась водная фаза, совершенно ясно на основании очень многих данных, что она будет представлять не чистую воду, а раствор большого числа компонентов. Этот раствор с момента обособления начинает свою жизнь, самостоятельное развитие и перемещение вплоть до поверхности Земли, где в итоге образуется гидросфера.

Состав и концентрация гидросферы отражают в какой-то степени соотношение воды и растворенных в ней веществ, выносимых на поверхность Земли в результате направленного ее развития, с учетом, конечно, процессов отбора устойчивых в растворенном состоянии в условиях поверхности Земли компонентов.

В настоящем сообщении мы не рассматриваем этот процесс в его развитии, что представляет исключительный интерес для понимания всего хода формирования земной коры и распределения в ней отдельных компонентов. Отметим только, что для настоящего периода вероятнее всего предполагать не повсеместный, а локальный выход этих растворов к поверхности в ослабленных зонах. Такая локализация и приуроченность к ослабленным зонам прогрессировали, надо думать, вместе с развитием коры.

Все эти вопросы, имеющие определяющее значение для понимания основных геохимических и ряда геологических процессов, требуют настоящего и систематического изучения с привлечением физико-химического эксперимента, к чему мы сейчас приступаем.

VI. Образовавшаяся указанным путем гидросфера на границе с газовой оболочкой Земли — атмосферой — разделяется на почти чистый растворитель и остаточный раствор. Этот остаточный раствор очень мало по составу и концентрации отличается от исходного, с одной стороны, из-за очень небольшой испаряющей поверхности по отношению ко всему объему гидросферы, а с другой, — из-за периодического возвращения части растворителя обратно в виде осадков и стока. Только в тех случаях, когда некоторая часть гидросферы оказывается частично изолированной от общей массы океана, в определенных геоморфологических, тектонических и климатических условиях в процессе испарения образуются остаточные растворы с более высокой концентрацией и отличным составом.

Такие благоприятные условия, как это показано в последнее время Н. М. Страховым [70, 71], неоднократно возникали на протяжении геологического времени (нижний кембрий, девон, пермь, третичное время). Бассейны повышенной солености и солеродные бассейны распространялись на огромных территориях и приводили к формированию огромных, заметных в планетных масштабах масс рассолов (нижнекембрийский бассейн Восточной Сибири, Кунгурский бассейн Русской платформы, цехштейновый бассейн Европы и др.).

Это разделение исходного раствора на растворитель и остаточный раствор приводит к тому, что в осадочной оболочке Земли отложения оказываются пропитанными растворами различной концентрации и различной плотности, среди которых можно наметить три основных: 1) чистый растворитель — чистая вода — практически такими будут пресные воды с общей концентрацией растворенных веществ не выше 0,1%; 2) исходный раствор — океаническая вода со средней концентрацией 3,5% растворенных веществ и 3) соляные воды и рассолы с концентрацией растворенных веществ выше 3,5% и до максимально возможной.

Формирование осадков<sup>1</sup>, пропитанных пресными водами и рассолами, происходит исключительно в условиях поверхности, в то время как формирование осадков, пропитанных океанической водой, может происходить и на больших глубинах на дне океана.

Разнообразие в составе и концентрации вод имеет место только на континентах и прилегающих к ним участках морей. Осадки океанических впадин пропитаны всегда растворами, близкими по концентрации к исходному, т. е. к океанической воде. В осадочной оболочке континентов и примыкающих к ним морей могут возникать неустойчивые в гравитационном поле Земли системы с более плотными растворами сверху и менее плотными внизу. В этих случаях будет возникать вертикальное струйное движение более тяжелых растворов вниз, а более легких вверх. На дне океанических впадин, где состав и концентрация растворов остается практически постоянной, такого движения вод ожидать трудно.

В этом проявляется еще одна черта той диссимметрии Земли, которая свойственна внешней части нашей планеты и на которую обращал такое большое внимание В. И. Вернадский [21].

Таким образом, направленный процесс развития Земли и ее наружных оболочек привел к формированию гидросферы. Разделение этого исходного раствора в условиях эпиконтинентных морей на растворитель и остаточный раствор, происходящее на границе с атмосферой, обуславливает появление на Земле как и пресных, так и соляных растворов — рассолов,

<sup>1</sup> Здесь идет речь о формировании системы из осадка и пропитывающего его раствора и не рассматриваются случаи, когда в осадках происходит смена одного раствора другим.

распределяющихся в осадочной толще в соответствии с их удельным весом. Это приводит к накоплению в нижних частях осадочной оболочки наиболее плотных растворов, которые могут вовлекаться в новые циклы миграции, попадая при дальнейшем опускании обычно вместе с вмещающими породами в метаморфическую оболочку.

Все многообразие вод осадочной толщи создается этими процессами и для всех вод исходной является океаническая вода. В свете этих данных становится совершенно понятной и естественной роль средней концентрации океанической воды (3,5%) в направлении процессов изменения — метаморфизации — химического состава природных вод осадочной оболочки и тесная связь их химического состава с концентрацией, отмечавшаяся нами ранее [14].

*Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова, кафедра геохимии*

### Л и т е р а т у р а

1. А л ь т о в с к и й М. Е. Формирование химического состава глубоких высокоминеральных подземных вод и рассолов.— Информ. бюлл. ВСЕГИНГЕО, 1957, № 2.
2. А н д р у с е н к о Н. И., И л ь и н Н. И. Особенности формирования месторождений полевого шпата в карбонатных породах.— Труды ВНИИП, 1960, 4, вып. 2.
3. Б а л а ш о в Л. С. Сурхан-Дарьинский артезианский бассейн.— Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, 1960, 25 и 30.
4. Б р у е в и ч С. В. Элементарный состав воды мирового океана.— Труды Ин-та океанологии АН СССР, 1948, 2.
5. Б р у е в и ч С. В., Б о г о я в л е н с к и й А. И., М о к н е в с к а я В. В. Гидрохимическая характеристика Охотского моря.— Труды Ин-та океанологии АН СССР, 1960, 17.
6. Б р у е в и ч С. В., В и н о г р а д о в а Е. Т. Вертикальное распределение солености и биогенных элементов в грунтовых растворах Сев. Каспия.— Докл. АН СССР, 1947, 27, № 6.
7. Б у н е е в А. Н. К вопросу происхождения основных типов минеральных вод в осадочной толще.— Докл. АН СССР, 1944, 45, № 6.
8. Б у н е е в А. Н. Основы гидрогеохимии минеральных вод осадочных отложений. М., Медгиз, 1956.
9. В а л я ш к о М. Г. Естественная классификация соляных озер по химическому составу их рассолов.— Труды VI Менделеевского съезда, т. II, 1935.
10. В а л я ш к о М. Г. Общие закономерности формирования химического состава природных вод.— «Гидрохимические материалы», в. XXI, 1954.
11. В а л я ш к о М. Г. Геохимия брома в процессе галогенеза.— Геохимия, 1956, № 6.
12. В а л я ш к о М. Г. О метаморфизации природных рассолов.— Тезисы докл. на 4 Всес. совещ. по физ.-хим. анализу. Изд-во АН СССР, 1960.
13. В а л я ш к о М. Г. Геохимические закономерности формирования месторождений калийных солей. Изд. МГУ, 1962.
14. В а л я ш к о М. Г. О роли морской воды в формировании химического состава природных вод осадочной толщи.— Геохимия, 1962, № 2.
15. В а л я ш к о М. Г., В л а с о в а Н. К. Исследование процессов метаморфизации морских рассолов в прямом направлении.— Геохимия (в печати).
16. В а л я ш к о М. Г., Н е ч а е в а А. А., П е л ь ш Г. К., П е т р о в а Е. М. Экспериментальные исследования процессов метаморфизации.— Труды Всес. на учно-исслед. ин-та галургии, 1952, вып. 23; 1953, вып. 27.
17. В а л я ш к о М. Г., П о л и в а н о в а А. И. Пути формирования рассолов и их перемещение в осадочных толщах.— Геохимия (в печати).
18. В а л я ш к о М. Г., П о л и в а н о в а А. И., Ж е р е б ц о в а И. К. Экспериментальные исследования перемещения вод различной плотности в пористых телах.— Геохимия (в печати).
19. В а л я ш к о М. Г., П о л и в а н о в а А. И., Ж е р е б ц о в а И. К., М е т т и х Б. И., В л а с о в а Н. К. Генезис рассолов Иркутской области.— Труды III совещ. соляной комиссии СО АН СССР. Новосибирск, 1962.
20. В е р и г о А. А. О характере соляной массы в рапе Куляницкого и Хаджибейского лиманов.— Горн. журнал, 1880, III.
21. В е р н а д с к и й В. И. История минералов земной коры, т. II; История природных вод, вып. 1, 2, 3. Л. Химиздат, 1933—1935.
22. В е р н а д с к и й В. И. Очерки геохимии. Избран. соч., т. I. Изд-во АН СССР, 1954.
23. В е р н а д с к и й В. И. Опыт гидрохимии вод земли.— Избран. соч., т. IV, вып. 2. Изд-во АН СССР, 1960.

24. Вернадский В. И. О геохимии воды.— Избран. соч., т. IV, вып. 2, Изд-во АН СССР, 1960.
25. Виноградов А. П. О хлорбромном коэффициенте природных вод.— Докл. АН СССР, № 2, 1944, 44.
26. Виноградов А. П. Рассеянные элементы в подземных водах.— Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, 1948, 1.
27. Виноградов П. А. Химическая эволюция Земли. Изд-во АН СССР, 1959.
28. Виноградов А. П. О происхождении вещества земной коры. I.— Геохимия, 1961, № 1.
29. Вульчин Е. И. Материалы к изучению кварцеобразующих систем. — Уч. записки Львов. гос. ун-та, серия геол., 1953, 23, вып. 6.
30. Гиринский Н. К. К вопросу образования рассолов и их воздействие на воды морского генезиса.— Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, 1958, 16.
31. Грейгон Л. Природа рудообразующего флюида. Госгеолиздат, 1946.
32. Грушкин Г. Г., Прихидько П. Л. Об изменении химического состава, концентрации и pH газово-жидких включений.— Записки Всес. минер. об-ва, 1952, 81, № 2.
33. Дергольц В. Ф. Гидрохлоросфера — планетарный первоисточник природных вод из различных оболочек Земли.— IV Совещ. по астрогеологии. Тезисы докл. Изд. геогр. об-ва СССР, 1962.
34. Дзэнс-Литовский А. И. О формировании и классификации подземных вод соляных месторождений и соляных озер.— Сов. геология, 1953, № 44.
35. Зайцев И. К. Некоторые закономерности распространения и формирования подземных рассолов на территории СССР.— Бюлл. ВСЕГЕИ, 1958, № 1.
36. Зайцев И. К. Еще раз о происхождении подземных рассолов. Инф. сб. ВСЕГЕИ, 1960, № 31.
37. Зайцев И. К. и др. Гидрохимическая карта СССР и объяснительная записка к ней. ВСЕГЕИ, Госгеолтехиздат, 1958.
38. Зайцев И. К., Басков Е. А. Подземные рассолы и некоторые полезные ископаемые Сибирской платформы. Материалы по региональной и поисковой гидрогеологии.— Труды ВСЕГЕИ, новая серия, 1961, 46.
39. Зайцев И. К., Гуревич М. С., Белякова Е. Е. Гидрохимическая карта Сибири и Дальнего Востока. М., 1956.
40. Захарченко Л. И., Венедиктов С. Н., Соколов Я. Н. Особенности характера и генезиса пегматитов с кристаллами пьезооптического кварца.— Сов. геология, 1958, № 8.
41. Игнатович Н. К. О закономерностях распределения и формирования подземных вод.— Докл. АН СССР, 1944, 45, 3.
42. Ильинский В. П. Получение хлористого натрия в процессе испарения морской воды.— Сб. работ Гос. ин-та прикл. химии, 1948, вып. 40.
43. Каменский Г. Н., Толстихин Н. И., Толстихина М. М. Гидрогеология СССР. Госгеолиздат, 1960.
44. Капченко Л. Н. О природе хлоридных глубинных рассолов.— Сов. геология, 1962, № 3.
45. Кеннеди Дж. О роли воды в магме.— В сб.: «Земная кора». Изд-во иностр. лит-ры, 1957.
46. Киевленко Е. Я. Опыт изучения жидких включений в исландском шпате месторождений Сибирской платформы.— Труды ВНИИП, 1957, 2, вып. 2.
47. Коптун Л. Н. Применение минералотермического анализа для изучения генезиса некоторых золоторудных месторождений Урала.— Труды ВНИИП, 1952, 1, вып. 2.
48. Кротова В. А. Гидрогеологические признаки нефтеносности.— Труды ВНИГРИ, 1960, № 191.
49. Курнаков Н. С. Метаморфизация рассолов Крымских соляных озер.— Записки Всеросс. минер. об-ва, 2 серия, 1896, 34.
50. Курнаков Н. С., Жемчужный С. Ф. Магниево-натриевые озера Перекопской группы.— Изв. Российской Акад. наук, 1917.
51. Курнаков Н. С., Николаев В. И. Солнечное испарение морской воды и озерных рассолов.— Изв. секции физ.-хим. анализа АН СССР, 1939, 10.
52. Любомиров Б. Н., Ильина Е. В., Тычино Н. Я. Подземные воды и газы Сибирской платформы.— Труды ВНИГРИ, 1962, вып. 189.
53. Лисицин Л. Е., Малиненко С. В. К характеристике минералообразующих растворов (по результатам изучения жидких включений в кварце).— Геохимия, 1951, № 9.
54. Личков Б. Л. Формирование подземных вод и единство природных вод.— Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, 1958, 16.
55. Личков Б. Л. Природные воды земли и литосферы.— Записки геогр. об-ва СССР, новая серия, 1960, 19.
56. Морозов А. Т. О расчетах мелiorации в условиях засоления.— Почвоведение, 1954, № 7.

57. Морозов А. Т. Приемы расчета и анализа водно-солевого баланса.— Труды VIII съезда сессии АН Туркм. ССР. Ашхабад, 1956.
58. Палей П. Н. О генезисе глубинных рассолов.— Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, 1948, 3.
59. Польдерварт А. Химия земной коры. В сб.: «Земная кора». Изд-во иностр. лит-ры, 1957.
60. Посохов Е. В. По поводу взглядов И. К. Зайцева на происхождение подземных рассолов.— Информационный сборник ВСЕГЕИ, 1960, № 3.
61. Равич М. И., Ястребова Л. Ф. Растворимость вольфрамитов кальция в водных растворах хлорида лития при высоких температурах.— Ж. неорг. химии, 1961, 6, № 2.
62. Равич М. И., Ястребова Л. Ф., Борина А. И. Растворимость вольфрамата и молибдата кальция в растворах хлоридов натрия и калия при высоких температурах.— Ж. неорг. хим. (в печати).
63. Распопов Н. П. Природные рассолы Прикаспийской низменности.— Материалы по региону и поисков. гидрогеологии ВСЕГЕИ, новая серия, 1961, 61.
64. Руби В. В. Эволюция гидросферы и атмосферы. В сб.: «Земная кора». Изд-во иностр. лит-ры, 1957.
65. Рыковсков А. Е. Проблема бессульфатности Соликамского калийного месторождения.— Труды Главн. геол.-развед. управ., 1932, вып. 43.
66. Рыковсков А. Е., Нещадимова-Неклявз И. М. Исследование реакции Гайдингера.— Труды I совещ. химиков ГГРУ, 1931.
67. Селиванов Л. С. О происхождении Cl и Br в солевой массе океана.— Бюлл. вулканол. станции АН СССР, 1947, № 11.
68. Сплин-Бекчурин А. И. Формирование подземных вод северо-востока Русской платформы.— Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, 1949, 4.
69. Скоропшев А. В. Газово-жидкие включения в минералах исландского шпата.— Минер. сб. Львов. геол. об-ва, 1957, № 11.
70. Страхов Н. М. Типы осадочного процесса и формации осадочных пород.— Изв. АН СССР, серия геол., 1956, № 5, № 8.
71. Страхов Н. М. Основы теории литогенеза, т. I, II, III. Изд-во АН СССР, 1960—1962.
72. Сулин В. А. Гидрогеология нефтяных месторождений. 1946.
73. Сулин В. А. Условия образования и основы классификации природных вод, ч. I. Изд-во АН СССР, 1948.
74. Тагеева Н. В. Экспериментальные исследования по изучению происхождения пластовых хлоридных щелочноземельных натриевых рассолов. В сб.: «Вопросы изучения подземных вод». Изд-во АН СССР, 1955.
75. Фивег М. П. и др. Карта соляных отложений СССР. 1959.
76. Филатов К. В. О теории гравитационной дифференциации подземных вод. Изд-во АН СССР, 1957.
77. Ходьков А. Е. Вопросы формирования и использования естественных рассолов.— Труды Всес. науч.-исслед. ин-та галургии, 1958, 28.
78. Шарков А. А. Термометрия и состав жидких включений в горном хрустале месторождений Нагорного Дагестана.— Труды ВНИИП, 1958, 2, вып. 2.
79. Шишкина О. В. О солевом составе вод, формирующихся в морских осадках.— Докл. АН СССР, 1955, 105, № 6.
80. Шишкина О. В. Иловые воды Тихого океана и прилегающих морей.— Докл. АН СССР, 1957, 112, № 3.
81. Шишкина О. В. Хлоридно-натрий-кальциевые воды в четвертичных отложениях Черного моря.— Докл. АН СССР, 1957, 116, № 2.
82. Шишкина О. В. Химический состав иловых вод Тихого океана.— Труды Ин-та океанологии АН СССР, 1959, 33.
83. Шишкина О. В. Изменение солевого состава иловых вод в процессе диагенеза.— Труды океанограф. комисс. АН СССР, 1960, вып. 2.
84. Щукарев С. А., Толмачев Т. А. Коллоидно-химическая теория соляных озер.— Ж. Русск. физ.-хим. об-ва, 1930, 62.
85. Faber H. On the salt solutions in microscopic cavities in granites.— Undersogelse II, Rakke 1941, N 67.
86. Ingerson E. Nature of the conforming fluids of varrous stuges a subjected Approach.— Econ. Geology, 1954, 49, N 7.
87. Kennedy G. C., Wasserburg G. I., Heard H. C., Newton R. C. The upper free phase region in the system SiO<sub>2</sub> — H<sub>2</sub>O.— Inst. of Geophys. University of California. Los Angeles, California, 1961.
88. Newhouse W. H. The composition of vein solutions as shown by liquid inclusions in minerals.— Econ. Geol., 1932, 27.
89. Rubey W. W. Geologic history of sea water.— Bull. Geol. Soc. Amer., 1952, 62, N 9.
90. Sjögren H. One large fluid inclusion in gypsum Sicily.— Bull. Geol. Inst. Upsala, 1893, 1, N 2.
91. White D. E. Magmatic, connate and metamorphic waters.— Bull. Geol. Soc. Amer., 1957, 68, N 12.

*О. А. Алекин, Л. В. Бражникова*

## ВЫНОС РЕКАМИ РАСТВОРЕННЫХ ВЕЩЕСТВ С МАТЕРИКОВ И СВЯЗЬ ЭТОГО ПРОЦЕССА С МЕХАНИЧЕСКОЙ ЭРОЗИЕЙ ЗЕМНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

«Круговорот вещества между сушей и морем определяется в главной своей весовой части двумя основными физико-географическими процессами: главная масса химических элементов вносится в гидросферу из литосферы деятельностью рек, и главная масса возвращается из гидросферы в литосферу путем более или менее сложных выделений вещества из водных растворов. Если мы изучим эти два явления, мы получим общее понятие о круговороте вещества между сушей и океаном и обратно...

*В. И. Вернадский, 1960 г.*

Наблюдавшиеся в земной коре особенности распределения, миграции и аккумуляции химических элементов связаны с деятельностью природной воды. Роль последней при этом весьма многообразна. Вода осуществляет не только механическую эрозию горных пород и непосредственно участвует в химическом выветривании их и процессах минералообразования, но она в то же время является главным фактором переноса веществ, как в твердом (взвешенные и влекомые наносы), так и в растворенном состоянии (коллоидные и ионно-молекулярные растворы). Поэтому при изучении закономерностей формирования химического состава земной коры и миграции отдельных элементов, несомненно, ценными являются сведения о размере и составе веществ, переносимых водою в процессе ее круговорота. Они отражают изменение состава земной коры в настоящее время, а с учетом прочих условий позволяют судить в известной мере и об эволюции в прошлом.

По степени дисперсности вынос растворенных веществ реками, или так называемый сток растворенных веществ, может быть прежде всего подразделен на сток коллоидов и сток ионно-молекулярных веществ. Кроме того, сток растворенных веществ в зависимости от происхождения можно подразделить на сток минеральных и сток органических веществ. Сток минеральных веществ в свою очередь разделяется на сток главных семи ионов:  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  (или сокращенно ионный сток), сток микроэлементов и сток биогенных веществ. Помимо абсолютного выражения (в тоннах в год для данной реки или бассейна), сток растворенных веществ и его составляющие измеряют в относительной форме — показателем стока растворенных веществ с единицы площади в тоннах на квадратный километр в год [1].

В настоящее время мы располагаем более или менее надежными сведениями лишь по главной составляющей части стока растворенных веществ — ионному стоку — и то лишь для ограниченного числа стран: СССР, США, Швеции и частично для некоторых других стран.

Ионный сток с территории СССР по отдельным речным бассейнам изучался рядом авторов и на основе материалов, собранных на гидрологической сети Гидрометеорологической службы СССР, обобщен для всей территории СССР [2, 4].

Полнота собранного материала далеко не одинакова для отдельных рек; лучше всего освещены крупные реки, хуже — средние и очень слабо — малые. По рекам Европейской части СССР сведения о химическом составе воды гораздо полнее, чем по рекам Азиатской части СССР. Для подсчета ионного стока небольших водосборов морского побережья, водный сток был определен путем экстраполяции изолиний модулей стока, а концентрация воды — по аналогии с известным составом воды соседних речных бассейнов со сходными физико-географическими условиями. Для малых бессточных бассейнов Казахстана и Средней Азии ионный сток может быть оценен лишь ориентировочно.

Общая величина ионного стока для всей территории СССР, по нашим последним данным, включающим материалы до 1956 г., составляет 374 млн. *t* (без малых бессточных бассейнов) (табл. 1). Основная масса солей выносится в океан (87%). Наряду с этим, значительная часть солей (98 млн. *t* + 10 млн. *t*) выносится в бессточный Арало-Каспийский бассейн и, аккумулируясь в нем, является одной из причин его засоления.

Наименьшее количество солей (31 млн. *t*) выносится из бассейна Тихого океана. Это объясняется физико-географическими условиями бассейна, влияющими на формирование химического состава поверхностных вод, главным образом значительным увлажнением местности, хорошо перемытыми подзолистыми почвами и наличием вечной мерзлоты, затрудняющей грунтовое питание рек. Для этого же бассейна наблюдается и наименьшая величина показателя ионного стока (9,8 *t/км<sup>2</sup>* в год).

Наибольшее количество солей выносится с обширных площадей водосбора Северного Ледовитого океана (202 млн. *t*), составляющих основную часть территории СССР и обладающих к тому же высокими величинами модуля стока и наличием минерализующих воду пород в бассейнах отдельных рек (Северная Двина, Онега, Лена и др.).

Наибольшие величины показателя ионного стока наблюдаются в бассейне Аральского моря (64,5 млн. *t*), что связано с интенсивно идущими в его бассейне процессами химической денудации, особенно резко выраженными в условиях горного рельефа.

Среднее значение показателя ионного стока для всей территории СССР равно 18,7 *t/км<sup>2</sup>* в год, или со всеми бессточными областями 17,8 *t/км<sup>2</sup>* в год.

На основе изучения ионного стока для территории СССР можно вывести следующие закономерности, имеющие общий характер для всех рек земной суши.

1. Абсолютная величина ионного стока зависит от объема водного стока реки. Вместе с тем из-за различия минерализации воды полной пропорциональности между ними не наблюдается и среди рек СССР, например, Волга имеет наибольший ионный сток, хотя она уступает по водности великим сибирским рекам.

2. Изменения ионного стока по отдельным сезонам зависят от водного режима реки и в общих чертах повторяют ход гидрографа.

3. В наибольшем количестве реками выносятся гидрокарбонатные ионы и ионы кальция, в наименьшем для большинства рек — хлоридные ионы и ионы магния.

4. Показатель ионного стока ( $P_{и}$ ) зависит от увлажненности бассейна и его литологии. Наибольшие величины его (до 200 *t/км<sup>2</sup>* в год) наблюдаются преимущественно в горных условиях, где химическая и механическая эрозии особенно велики. Наименьшие величины показателя ионного стока свойственны засушливым, а также северным переувлажненным

Таблица 1

Ионный сток с территории СССР

Бассейн моря	Площадь, тыс. км <sup>2</sup>	Сток воды, км <sup>3</sup>	Ионный сток, 10 <sup>6</sup> т					Показатель ионного стока, т/км <sup>2</sup> в год	
			Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup> + K <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		Сумма ионов
<b>Северный ледовитый океан</b>									
Баренцева и Белого	4000	345	5,94	1,30	1,58	9,54	5,10	1,72	25,13
Карского	6100	4166	21,40	5,02	7,27	36,06	10,29	8,48	88,52
Лаптевых, Восточно-Сибирского, Чукотского	4600	882	14,75	4,22	12,16	25,76	15,41	15,62	87,92
Всего	14700	2393	42,09	10,54	20,96	71,36	30,80	25,82	201,57
<b>Атлантический океан</b>									
Балтийского	600	158	3,07	0,79	0,48	6,35	1,11	0,63	12,43
Черного и Азовского	1200	158	6,86	1,36	2,92	10,76	6,55	3,61	31,0
Всего	1800	316	9,93	2,15	3,40	17,11	7,66	3,24	43,49
<b>Тихий океан</b>									
Берингова, Охотского и Японского	3200	850	6,60	1,74	2,92	12,91	4,94	2,12	31,23
<b>Бессточные бассейны</b>									
Каспийского	2900	305	15,30	3,01	5,94	20,43	18,94	5,77	69,09
Аральского	445	56	5,27	1,00	3,54	5,56	9,23	4,12	28,72
Прочные бессточные бассейны	1500	48	—	—	—	—	—	—	(10)
Всего	4845	409	20,57	4,01	9,48	25,69	28,17	9,89	97,81
Всей территории СССР	24545	3968	79,19	18,44	36,76	127,07	71,57	41,07	(107,81) 374,10 (384,10)
									В среднем 29,2 (22,3) В среднем 18,7 (17,8)

районам (меньше  $10 \text{ т/км}^2$  в год). Для первых этому способствует малый водный сток, а для вторых — высокая увлажненность почвы и перемытость и обеднение солями грунтов.

Подсчет выноса растворенных веществ со всей земной поверхности затрудняется отсутствием минимально необходимых сведений о химическом составе рек разных материков. Вероятно, еще не скоро будет собран материал, который позволил бы провести достаточно полный и точный расчет, тем более, что необходимых для этого сведений по водному стоку рек еще не достаточно. Поэтому пока делаются лишь попытки подсчитать эту интересную величину косвенным путем на основе экстраполяции на неизученные бассейны минерализации воды или показателя ионного стока. Вынос растворенных веществ с земной поверхности подсчитывали Муррей [18], Рид [20], Пэнк [19], Кларк [17]. Результаты расчетов последнего являются наиболее распространенными и приводятся многими авторами даже в последнее время. В отечественной литературе также есть работы, посвященные этому вопросу [10, 12, 3].

Для расчета размера ионного стока земной суши нами так же был использован метод аналогий в применении его к показателям ионного стока. Земная суша была подразделена на области и зоны, для которых была принята величина показателя ионного стока по аналогии с территорией СССР, являющейся сейчас наиболее изученной в этом отношении. Основой для выделения данных областей и зон явилась совокупность физико-географических условий, с которыми тесно связан химический состав речной воды. Наиболее сложным было установление показателя ионного стока для горных районов. Высокая увлажненность, резко меняющаяся с высотой и ориентацией склонов, разнообразие литологических и гидрогеологических условий создают пестроту величин показателя ионного стока, что, конечно, не могло не отразиться на точности вычислений.

Величина ионного стока, рассчитанная нами для всей земной суши, составляет округленно 2500 млн.  $t$  в год, из них 2300 млн.  $t$  выносятся в океан [3] (табл. 2). Сюда не входит возможный сток с Антарктиды, Гренландии и Канадского архипелага, оценить который даже приблизительно сейчас не представляется возможным. Найденная нами величина ионного стока несколько ниже определенных другими авторами. Наиболее близка она к приводимой Кларком составляющей для суши, имеющей значение стока в океан — 2735 млн.  $t$  [17]. При этом надо учесть, что в эту величину входят не только ионы, но и коллоиды ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ), которые, по Кларку, составляют до 15% от всех растворенных веществ. Кларк произвел расчет, основываясь на аналогиях с территорией США.

Показатель ионного стока, по нашим расчетам, равен для всей суши  $19,1 \text{ т/км}^2$  в год и для части ее, имеющей сток в океан, —  $23 \text{ т/км}^2$  в год. Показатель ионного стока для всей земной суши представляет собою важную геохимическую константу, характеризующую как эрозионные, так и аккумулятивные функции речного стока. Сравнение показателей ионного стока отдельных водосборных площадей с показателем по всей суше дает представление об интенсивности химических эрозионных процессов для данной территории. Это отношение может служить мерой характеристики данных процессов. Так например, для территории СССР, показатель ионного стока которой равен  $18,7$  и  $17,8 \text{ т/км}^2$  в год, отношение показателей будет составлять 98 и 93%, т. е. химическая эрозия на территории СССР ниже, чем на всей земной поверхности. Однако для точного расчета при этом надо учитывать еще  $\text{CO}_2$ , переходящую при выветривании из атмосферы, минеральные загрязнения и соли атмосферных осадков.

Наибольшие величины показателя ионного стока наблюдаются у наиболее увлажненных материков — в Европе ( $25,7 \text{ т/км}^2$ ) и Южной Америке

Таблица 2

## Размер поного стока по частям света

Часть света	Площадь, млн. км <sup>2</sup>		Водный сток в океан		Ионный сток, млн. т			Показатель поного стока, т/км <sup>2</sup>		
	млн.	км <sup>2</sup>	млн.	км <sup>2</sup>	в океан	бессточная часть	сумма	в океан	бессточная часть	сумма
Азия (с Японией, Филиппинами и Цейлоном) . . . . .	42,275	169	7150	583	102	625	20,4	7,44	16,2	
Африка (с Мадагаскаром) . . . . .	29,8	203	6050	425	35	460	22,7	3,16	15,5	
Северная Америка (с Вест-Индией, без Канадского архипелага) . . . . .	20,4	315	6430	421	4	425	21,7	5,0	20,8	
Южная Америка . . . . .	18,0	450	8100	442	3	445	26	Не определяли	24,7	
Европа (с Кавказом, без северных островов) . . . . .	11,32	265	3000	222	69	291	23	40,5	25,7	
Австралия (с Тасманией, Новой Зеландией) . . . . .	7,965	76,8	612	79	14	93	18,6	3,7	11,6	
Малайский архипелаг (с Новой Гвинеи) . . . . .	3,2	1600	5100	144	Нет	144	40	Нет	40	
Вся суша . . . . .	132,960	—	36450	2316	227	2543	23	7,4	19,2	

(24,7 т/км<sup>2</sup>). Их показатели выше среднего показателя всей суши. Наименьшую величину показателя имеет Австралия, почти половина которой занята пустынями.

Как видно, величины показателя ионного стока материков различаются между собой значительно меньше, чем величина показателей для различных речных бассейнов. Последняя, например, для территории СССР имеет показатель ионного стока от 1—5 т/км<sup>2</sup> — в полупустынных районах или северной тундре и до 100—200 т/км<sup>2</sup> — в горных районах. Это различие является следствием усреднения величин химической эрозии при переходе от малых водосборов к более крупным. По мере увеличения водосборной площади пестрота показателей, создаваемая местными условиями формирования ионного состава, ступеневывается. Поэтому вполне понятно, что на основе величин показателей для стран света нельзя решать вопрос о величине эрозии отдельных речных бассейнов.

Суммарный сток всех растворенных веществ с земной поверхности может быть оценен в самых общих чертах. Если принять среднее содержание органических веществ — 20 мг/л [15], минеральных коллоидов — 5 мг/л, микроэлементов — 0,2 мг/л [9] и неорганических биогенных веществ — 0,5 мг/л, то приближенно вынос указанных ингредиентов с земной поверхности составит соответственно — 720, 175, 7,2 и 18 млн. т. Следовательно, общий вынос всех растворенных веществ в океан составит приблизительно 3240 млн. т или без органических веществ — около 2500 млн. т.

По известным величинам ионного стока можно рассчитать средний состав речной воды. Эта величина является важной геохимической характеристикой речной воды. В. И. Вернадский писал «...химический состав каждой индивидуальной природной воды может быть выражен для каждого химического элемента в предельных минимальных и максимальных числах, которые не смещаются в короткий срок исторического времени. Выведенная в связи с этим средняя величина химического состава есть величина постоянная в пределах исторического времени» [5].

Величина среднего содержания каждого вида ионов получается делением величины ионного стока на объем водного стока. Средняя величина минерализации речной воды, вычисленная подобным образом, является взвешенной по стоку, следовательно, поскольку паводочные воды составляют основную часть годового стока воды, средняя минерализация рек близка по величине к минерализации вод паводочного периода. Неудивительно поэтому, что средняя минерализация речной воды для всей территории СССР равна только 126,8 мг/л, или 94,7 мг/л при пересчете  $\text{HCO}_3^-$  в  $\text{CO}_3^{2-}$ . Небольшой средней минерализации речной воды для всей территории СССР способствует и низкая минерализация воды бассейнов Северного Ледовитого и Тихого океанов, составляющих по площади большую часть морских бассейнов СССР.

Средний химический состав речных вод для всех морских бассейнов территории СССР обладает общими сходными чертами. Во всех водах доминирует  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{Ca}^{2+}$ , что характерно для паводковых вод, к которым близок средний состав. Эта черта свойственна также большинству поверхностных вод, как естественное следствие многовекового промывания осадками поверхностных пород, залегающих выше базиса эрозии. Для бессточных районов содержание сульфатов возрастает (до 20% экв) за счет уменьшения  $\text{HCO}_3^-$ .

Средний химический состав речных вод для всей территории США, по Кларку, очень близок к среднему составу речных вод для территории СССР, по нашим данным (табл. 3).

Вероятное сходство составов речных вод, ранее отмечавшееся а priori Кларком для всех рек суши, и важное геохимическое значение которого

подчеркивал еще В. И. Вернадский, сейчас находит свое подтверждение при сравнении данных Кларка для США с обширным нашим материалом по территории СССР.

Средняя для всей земной суши минерализация речной воды, имеющей сток в океан, взвешенная по стоку воды, составляет примерно 88 мг/л, а при расчете  $\text{HCO}_3^{1-}$  на  $\text{CO}_3^{2-}$  — 64,5 мг/л. Средняя минерализация речной воды для отдельных частей света в бассейнах, имеющих сток в океан, из расчета на  $\text{CO}_3^{2-}$  составляет: Азия — 81,5 мг/л, Африка — 70,0 мг/л, Северная Америка — 65,5 мг/л, Южная Америка — 52,1 мг/л, Европа — 74,0 мг/л и Австралия — 129 мг/л.

Таблица 3

Средний состав речных вод СССР и США по главным ионам (в вес. %)

Территория	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Na}^{1+} + \text{K}^{1+}$	$\text{HCO}_3^{1-}$ (в $\text{CO}_3^{2-}$ )	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Cl}^{-}$
СССР . . . . .	20,7	4,7	10,2	33,5	20,1	10,8
США . . . . .	21,6	5,7	10,3	37,3	17,1	8,3
Среднее по СССР и США . . . . .	21,13	5,07	10,25	35,4	18,6	9,55

Будучи лишь разными формами проявления одного и того же явления — водной эрозии земной поверхности — химическая и механическая эрозии имеют много общего в генетическом отношении. Поэтому установление генетической связи между ионным стоком и стоком взвешенных наносов представляет несомненный интерес. С появлением сведений о величинах ионного стока делались попытки сопоставления этих величин [11, 16]. Используя наши материалы по стоку растворенных веществ и приводимые Г. В. Лопатиным [11] сведения по стоку взвешенных веществ, удалось получить более или менее надежные данные одновременно по обоим видам стока для 178 главнейших рек СССР, площадь водосбора которых охватывает почти всю территорию СССР.

Рассмотрение соотношений между модулем стока взвешенных веществ ( $M_n$ ) и показателем ионного стока ( $P_u$ ) у этих рек показывает, что 67% из 178 рек имеют величину отношения  $M_n/P_u$  в пределах от 10 : 1 до 0,5 : 1, а 70% горных рек — в пределах от 10 : 1 до 1 : 1. Может ли быть объяснено это обстоятельство только случайностью или оно связано с проявлением определенных закономерностей в земной коре?

Рассмотрим факторы, влияющие на это соотношение. Из них основными являются: 1) почвы, 2) легкорастворимые соли осадочных пород и 3) труднорастворимые породы, к которым относится большая часть прочих осадочных, метаморфических и изверженных пород. Найти коррелятивную связь между  $M_n$  и  $P_u$  для первых двух групп не удалось. Более перспективно изучение соотношений для третьей группы пород, образующих земную кору и составленных главным образом алюмосиликатами и их производными.

Можно допустить, что медленно, но непрерывно протекающий процесс выветривания изверженных пород и продуктов их разрушения, широко распространенных в земной коре, создает определенные закономерности в величинах соотношения между нерастворимой и растворимой частями водной эрозии. Повсеместная распространенность этих пород, несмотря на малую их растворимость, заставляет считаться с ними (хотя и в меньшей степени, чем с осадочными породами, содержащими воднораствор-

римые соли), как с одним из существенных факторов формирования состава природных вод. К тому же ряд экспериментов показывает, что процесс выветривания при соответствующих условиях может протекать с интенсивностью, имеющей достаточно реальное значение для минерализации природных вод [13].

Механизм перестройки сложных решеток алюмосиликатов, из которых, как известно, составлена основная часть земной коры, во многом еще неясен, а сам процесс идет, в зависимости от условий с различной скоростью, с образованием ряда промежуточных продуктов, часто весьма сложного состава. Но для целей данного расчета важно то, что несмотря на сложность и стадийность образующихся продуктов конечные продукты широко распространены в природе. Поэтому для расчета примем за начальные и конечные продукты процесса выщелачивания изверженных пород те, существование которых наиболее вероятно в качестве устойчивых веществ. За начальные продукты выветривания возьмем лишь наиболее распространенные породообразующие минералы — анортит, альбит, ортоклаз, мусковит и биотит. Из конечных продуктов остановимся на каолините, монтмориллоните, галлуазите и гидрослюдах, применяя ввиду схематичности расчета лишь их основные формулы. Образующиеся при выщелачивании  $\text{H}_2\text{SiO}_3 + \text{SiO}_2$  и  $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$  при расчете отнесены к нерастворимым продуктам выветривания, так как они или сразу образуют высоко дисперсные минералы или через некоторое время будут вытеснены двуокисью углерода из раствора в воду в виде взвесей. При расчете также примем, что все катионы в растворе уравновешены  $\text{HCO}_3^-$ , но с пересчетом на  $\text{CO}_3^{2-}$ , а эквивалентные им количества  $\text{SiO}_2$  отнесены к нерастворимым продуктам.

Соотношения между нерастворимыми и растворимыми продуктами выветривания алюмосиликатов, рассчитанные в соответствии с вышесказанным, колеблются для полевых шпатов сравнительно в узких пределах — от 2,3 : 1 до 4,5 : 1. Не меняются эти соотношения и в случае присутствия в качестве агента выветривания серной кислоты (окисление сульфидов). Близко к этим пределам и соотношение продуктов выветривания слюд, однако сложные промежуточные соединения образующихся гидрослюдов могут повысить это соотношение, тем более, что часть ионов металлов, выщелачиваемых из алюмосиликатов, адсорбируются образующимися глинистыми минералами.

Как бы не были схематичны данные расчеты, все же они позволяют в известной мере объяснить соотношения между  $M_n$  и  $P_n$  естественными процессами, совершающимися в земной коре. Наблюдающиеся же отклонения от этой естественно-исторической закономерности, свойственной всей земной коре в целом, в отдельных локальных условиях объясняются влиянием других факторов. Из них прежде всего надо назвать вынос обломочных продуктов, не затронутых выветриванием, или частично выветрившихся, которые увеличивают отношение  $M_n/P_n$ , также как и частицы почв. Особенно это характерно для горных районов.

Исследование минералогического состава взвешенных наносов рек Аму Дарьи, Сыр Дарьи и Куры [8] показывает, что крупные фракции взвешенных наносов ( $> 0,05$  мм) представлены почти исключительно породообразующими минералами, среди которых преобладают полевые шпаты. В значительном количестве содержатся они и во взвесах средней крупности (0,05—0,005 мм). По мере уменьшения частиц процент полевых шпатов падает и в наиболее мелких фракциях ( $< 0,005$  мм) и особенно в илистой фракции ( $< 0,001$  мм) содержатся преимущественно продукты выветривания. Для Куры состав илистой фракции, по Н. И. Горбунову [8], представлен главным образом гидрослюдами и бейделлитом. К сожалению, как справедливо отмечает Н. И. Горбунов, минералогический состав илистой фракции рек почти не изучен. А между тем, фракция

с частицами меньше 0,005 мм составляет, например, для Аму-Дарьи — 30—50% и для Куры — до 70% взвешенных наносов, а фракция < 0,001 мм соответственно составляет — 30 и 50%.

Вторым обстоятельством, влияющим на соотношение  $M_n/P_u$ , являются легкорастворимые соли осадочных пород, которые имеют большое значение особенно для вод равнинных рек. У этих рек, как например Северной Двины, Онеги и других, величина  $M_n/P_u < 1$  и процесс растворения солей количественно преобладает над относительно умеренным выносом частиц за счет механической эрозии. Интересно отметить, что у рек, в бассейне которых развита вечная мерзлота, препятствующая питанию рек подземными водами, связанными с осадочными породами (Хатанга, Индигирка, Амур) величины  $P_u$  соответствуют соотношению  $M_n/P_u$ , типичному для условий выветривания, т. е. от 3 : 1 до 5 : 1.

Если от рассмотрения отдельных речных бассейнов, на которые сильно влияют локальные условия, перейти к рассмотрению более обширных площадей, то отмеченная закономерность подтверждается. Так, для земной поверхности сток взвешенных наносов, по Г. В. Лопатину [11], оценивается в 12,695 млн. *t* в год. При ионном стоке в 2543 млн. *t* величина отношения  $M_n/P_u$  будет равна 4,98, т. е. находится в пределах соотношений, характерных для продуктов выветривания.

Естественно предположить, что наблюдаемое в настоящее время соотношение между  $M_n$  и  $P_u$  при выветривании в миниатюре отражает соотношение между массами осадочных пород, которые образовались в течение грандиозного процесса накопления осадочных толщ, протекавшего с начала образования земной коры. Попробуем, хотя бы приблизительно, подсчитать сложившиеся к настоящему времени соотношения между массами накопившихся нерастворимых и растворимых продуктов выветривания. Воспользуемся для этого сведениями о массе и составе отдельных областей земной коры, приводимых Полдервартом [14]. В отличие от более ранних подобных материалов, в которых количество и состав оценивались исходя из предположения о соответствии средних составов осадочных и изверженных пород, в этих расчетах были использованы фактические данные о составе и массах осадочных пород.

Рассчитанное нами на основании данных Полдерварта отношение массы всех нерастворимых осадочных пород к массе всех переотложенных и части растворимых в воде солей составляют —  $1304,7 \cdot 10^{15} \text{ т} : 425,3 \cdot 10^{15} \text{ т}$ , т. е. 3,06 : 1 (табл. 4).

Оценка масс осадочных пород, разумеется, не может претендовать на большую точность. К тому же в данном случае не приняты во внимание некоторые трудноучитываемые факторы. В частности, не учтено количество обломочных продуктов, содержащихся в горных породах. С другой стороны, не учтены ионы, образовавшиеся при выветривании, но адсорбированные на поверхности образовавшихся продуктов выветривания. Именно наличием невыветрившихся измельченных материалов и адсорбированных ионов объясняется значительный процент  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Na}^{1+}$  в нерастворимых осадочных породах, в частности, в песках и глинах. Оба эти обстоятельства, неучтенные при вычислении нерастворимых и растворимых осадков, до некоторой степени компенсируют одно другое.

Кроме того, при расчете не приняты во внимание легкорастворимые соли (преимущественно хлористые и сульфатные), находящиеся в твердом состоянии, а также в растворе в пластовых водах и горной влаге. Игнорирование этого, однако, не создает большой погрешности, так как, во-первых, этих солей сравнительно мало ( $\text{Cl} - 34 \cdot 10^{15} \text{ т}$ ,  $\text{S} - 3 \cdot 10^{15} \text{ т}$ ) [14], а во-вторых, они, по-видимому, в основной своей части связаны не с процессом выветривания, а с дегазацией мантии.

Найденное отношение между массами нерастворимых и растворимых осадочных пород земной коры, несмотря на схематичность расчета, как

видно, довольно сходно с отношением между  $M_n$  и  $P_n$ , рассчитанным для продуктов выветривания алюмосиликатов, т. е. от 5 : 1 до 2 : 1.

Вычисленная масса карбонатов в осадочных породах ( $425,3 \cdot 10^{15} m$ ) в общем согласуется с масштабом выноса карбонатов реками в море в настоящее время (около 1400 млн.  $m$ ). Так, учитывая возрастающий размер выноса в течении геологического времени, можно предположить, что для накопления масс карбонатов осадочных пород требуется около 600 млн. лет. Но в стоке рек прогрессивно увеличивается вынос карбонатов за счет осадочных пород, а не выветривания, поэтому для накопления такого количества карбонатов осадочных толщ потребуется больше времени, вероятно, около 1 млрд. лет.

Таблица 4

Масса нерастворимых и растворимых продуктов выветривания в осадочных толщах земной коры

Области земной коры и гидросферы	Площадь, млн. км <sup>2</sup>	Масса, 10 <sup>15</sup> т		
		общие осадки км	нерастворимые осадочные образования	растворимые продукты
Глубинная океаническая область . . . . .	268	217	108	109 <sup>1</sup>
Область континентального щита . . . . .	105	140	119,2	20,8 <sup>2</sup>
Область молодых складчатых поясов . . . . .	42	340	270,5	69,5 <sup>3</sup>
Субокеаническая область . . . . .	25	1005	807	198 <sup>4</sup>
Соли, растворимые в океане . . . . .	—	28	—	28 <sup>5</sup>
Сумма . . . . .	510	1702+28	1304,7	425,3

Примечания: 1. За растворимые вещества взяты глобигериновый и птероподовый илы и известковые пески, составляющие 71,9% объема пелагических осадков. В них сумма  $CaCO_3$  и  $MgCO_3$  принята равной 70,2% [14]. 2. За растворимые вещества приняты известняки, составляющие до 16% объема осадков. Остальные осадки составлены: песчаниками — 43% и сланцами — 41%. Содержание  $CaCO_3$  и  $MgCO_3$  в известняках принято равным 93% [14].

3) За растворимые вещества приняты известняки (22% от объема осадков). Содержание  $CaCO_3$  и  $MgCO_3$  принято равным 93%.

4) Из гемипелагических осадков за растворимые вещества взят лишь коралловый ил, составляющий 22,2% объема, в котором содержание  $CaCO_3$  и  $MgCO_3$  принято равным 85%.

5) За растворимые вещества принята лишь половина всей массы солей океана, согласно А. П. Виноградову, происходящая из изверженных пород, в то время как другая — результат дегазации мантии.

Несколько меньшее отношение  $M_n/P_n$  наблюдается для территории СССР. При стоке взвешенных наносов, по Г. В. Лопатину [11], в 472 млн.  $m$  с нее выносятся 374 млн.  $m$  солей. Следовательно, отношение  $M_n/P_n$  равно 1,3. Малая величина этого отношения по сравнению с величиной, найденной для всей поверхности суши понятна, так как основной сток осуществляется большими равнинными реками, дренирующими осадочные породы. Согласно А. П. Виноградову и А. Б. Ронову [7], почти половина осадочной толщи Русской платформы сложена карбонатными. Соотношение между глинами, песчаниками и карбонатами в ней составляет 33 : 19 : 47,5.

## ВЫВОДЫ

1. Общий вынос растворенных веществ с территории СССР на основании большого материала по составу речных вод и водному стоку определен в 486 млн. *m* в год. Из этого количества наиболее точно подсчитан сток по семи главным ионам ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^{+}$ ,  $\text{K}^{+}$ ,  $\text{HCO}_3^{-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^{-}$ ), который равен 384 млн. *m*.

2. Подсчет стока растворенных веществ со всей земной суши из-за недостаточности данных выполним пока лишь приближенно. Имеющиеся в литературе немногие сведения по этому вопросу получены на основе аналогий. Так, по аналогии показателей ионного стока различных зон земной суши и территории СССР найдено, что общий сток минеральных растворенных веществ с земной поверхности в океан составляет 2600 млн. *m*, из них ионный сток по семи главным ионам — 2300 млн. *m*.

3. Сопоставление величин, характеризующих соотношение между механической и химической составляющими речной эрозии показывает, что отношение между модулем стока взвешенных наносов и показателем ионного стока колеблется сравнительно в ограниченном интервале. Так, для 178 изученных рек СССР оно составляет в основном от 10 : 1 до 1 : 1.

4. Анализ факторов, влияющих на соотношение между величинами модуля взвешенных наносов и показателя ионного стока в реках, дает основание считать, что данный интервал колебаний этих соотношений не случаен, а является следствием медленно, но непрерывно протекающего на протяжении всей истории земной коры процесса выветривания алюмосиликатов, для которых отношение между нерастворимыми и растворимыми частями продуктов выветривания (например, полевых шпатов) составляет в основном от 3 : 1 до 5 : 1.

5. Помимо процесса выветривания, создающего общий фон в соотношении между продуктами механической и химической эрозии, в локальных условиях влияние оказывают также вынос обломочного материала и частиц почв, увеличивающих отношение и, кроме того, растворение солей, содержащихся в осадочных породах, наоборот, уменьшающих указанное отношение.

Величина отношения между модулем взвешенных наносов и показателем ионного стока для всех рек земной поверхности в среднем составляет около 5 : 1, т. е. в общем согласуется с отношением между массами нерастворимых и растворимых осадков земной коры, равным примерно 3 : 1.

*Лаборатория озераведения АН СССР*

## Л и т е р а т у р а

1. Алексин О. А. Ионный сток и средний состав речной воды для территории СССР.— Труды Гос. гидролог. ин-та, 1951, вып. 33.
2. Алексин О. А., Бражникова Л. В. Новые данные по стоку растворенных веществ с территории СССР.— Докл. АН СССР, 1957, 114, № 4.
3. Алексин О. А., Бражникова Л. В. К познанию стока растворенных веществ земной суши.— Гидрохим. материалы, 1961, 32.
4. Бражникова Л. В. Карта ионного стока рек территории СССР.— Гидрохим. материалы, 1960, 30.
5. Вернадский В. И. История минералов земной коры, т. II. Избр. соч., т. IV. Изд-во АН СССР, 1960.
6. Вернадский В. И. Живое вещество и химия моря. Избр. соч., т. V. Изд-во АН СССР, 1960.
7. Виноградов А. П., Ронов А. Б. Состав осадочных пород Русской платформы в связи с историей ее тектонических движений.— Геохимия, 1956, № 6.
8. Горбунов Н. И. Минералогический состав и свойства взвешенных наносов рек Аму-Дарьи и Куры.— Труды Почв. ин-та им. Докучаева, 1958, 53.
9. Коновалов Г. С. Микроэлементы в главнейших реках СССР.— Докл. АН СССР, 1959, 130, вып. 3.
10. Лопатин Г. В. Эрозия и сток наносов.— Природа, 1950, № 7.

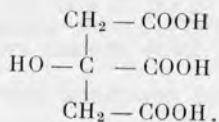
11. Лопатин Г. В. Наносы рек СССР. Географгиз, 1955.
12. Максимович Г. А. Химическая география вод суши. Географгиз, 1955.
13. Морозов С. С. Изменение химического состава, физических и физико-химических свойств горных пород и минералов при взаимодействии с водными растворами. В сб.: «Растворение и выщелачивание пород». Госстройиздат, 1957.
14. Поддериарт А. Химия земной коры. В сб.: «Земная кора». Изд-во иностр. лит-ры, 1957.
15. Скопинцев Б. А., Крылова Л. П. Вынос органического вещества крупнейшими зонами Советского Союза.— Докл. АН СССР, 1955, 105, № 4.
16. Страхов Н. М. Основы теории литогенеза, т. I. Изд-во АН СССР, 1960.
17. Clarke F. The date of geochemistry.— U. S. Geol. Soc. Bull. 770, Washington, 1924.
18. Murray John. Scattish.— Geolog. Mag., 1887, 3.
19. Penk A. Morphologie der Erdoberfläche. Stuttgart, 1894.
20. Reade T. M.— Proc. Liverpool Geol. Soc., 1876—1877, 3.

*И. И. Гуизбург, Р. С. Яшина, Л. А. Матвеева,  
В. В. Беляцкий, Т. С. Нурделовская*

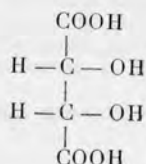
**РАЗЛОЖЕНИЕ НЕКОТОРЫХ МИНЕРАЛОВ  
ОРГАНИЧЕСКИМИ КИСЛОТАМИ**

В. И. Вернадский в своих исследованиях по биосфере постоянно указывал на значение живого вещества в круговороте отдельных элементов на земном шаре. «Живое вещество» рассматривалось им не только в форме живых организмов, но и в виде продуктов жизнедеятельности разного рода органических веществ, в том числе и органических кислот [2]. Достаточно напомнить известную работу его ученика А. П. Виноградова по разложению диатомовыми водорослями такого стойкого минерала, как каолинит. За последнее время сильно возрос интерес к значению биофактора при разложении минералов и пород. Кроме почвоведов, изучающих влияние почвенных кислот на разложение пород, этой проблемой весьма серьезно занимаются и микробиологи. Геологи и геохимики обычно ссылаются на работы почвоведов и микробиологов, однако сами этими вопросами почти не занимаются. Но и почвоведы ограничиваются только изучением влияния гуминовых и фульвокислот на породы большей частью полимиктового состава, не уделяя достаточного внимания влиянию отдельных индивидуализированных органических кислот на минералы и на изменение этих минералов в процессе выветривания. Мы поставили своей задачей заполнить этот пробел: в первую очередь изучить влияние некоторых типичных органических кислот, образующихся при почвенном выветривании, на разложение наиболее распространенных и обычных минералов, слагающих породы, а затем проследить структурные изменения, имеющие место в неразложившейся части минералов после обработки кислотами.

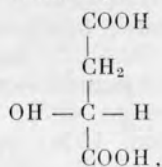
В качестве кислот мы выбрали трехосновную оксикислоту — лимонную



двухосновную оксикислоту — винную



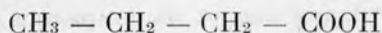
двухосновную оксикислоту — яблочную



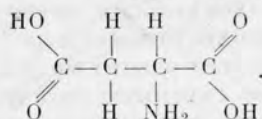
двухосновную — янтарную



одноосновную — масляную



и первичный амид двухосновной аминокислоты — аспарагиновую



От муравьиной кислоты мы отказались как от очень сильной, равно как от щавелевой и уксусной, по которым все же имеются некоторые исследования. При выборе кислот мы руководствовались и тем, чтобы подобрать кислоты, активно образующие внутрикмоплексные соединения благодаря присутствию в этих кислотах карбоксильной группы — R — COO', гидроксильной — R — O' или аминов R — NH<sub>2</sub> [6]. Параллельно для сравнения с минеральными кислотами мы взяли наиболее распространенную в природе серную кислоту.

Как известно, все карбоновые кислоты диссоциируют с отщеплением иона водорода, как и обычные минеральные кислоты. Как правило, карбоновые кислоты ввиду их меньшей способности к диссоциации ( $K = 10^{-4} \div 10^{-5}$ ) являются более слабыми по сравнению с минеральными. Из многих намеченных для исследования минералов пока закончено исследование продуктов разложения трех минералов: нефелина (легко разлагающегося), каолинита (трудно разлагающегося) и из группы хлоритов — клинохлора (слабо разлагающегося).

Химический состав взятых минералов представлен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав исследованных минералов

Компоненты	Нефелин	Каолинит	Хлорит
SiO <sub>2</sub>	43,43	46,96	32,21
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33,67	37,32	15,76
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	} 0,21	} 0,36	1,91
FeO			2,50
TiO <sub>2</sub>	Нет	0,40	0,08
MgO	Следы	Нет	31,39
CaO	0,50	0,70	0,39
K <sub>2</sub> O	6,40	0,85	0,07
Na <sub>2</sub> O	15,20	0,70	0,06
CO <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,00
H <sub>2</sub> O <sup>±</sup>	1,31	13,09	15,33
	100,72	100,38	99,70

Измельченные образцы имели следующую величину зерен по крупности частиц (в объемн. %): 1) нефелин — минимальный размер 0,003—0,006 мм — около 40%; средний — 0,006—0,03 мм — около 30%; крупный — 0,03—0,06 мм — около 30%; 2) хлорит — минимальный размер 0,015—0,03 мм — около 20%; средний — 0,03—0,06 мм — около 40%; крупный — 0,06—0,12 мм — около 40%; 3) каолинит — минимальный размер 0,003—0,006 мм — около 15%; средний — 0,006—0,015 мм — около 55%; крупный — 0,015—0,03 мм — около 30%.

Из-за трудности измельчения зерна хлорита оказались несколько более крупными, чем остальные. В порошке нефелина под микроскопом обнаружено около 1% биотита, а в порошке каолинита — гидрослюда (несколько процентов).

При выборе концентраций кислот мы старались, чтобы рН последних были возможно ближе к рН в природных условиях и соответствовали бы рН отдельных горизонтов в профиле выветривания в гумидных условиях. Иначе говоря, выбирались условия, начиная с рН 2,5—3,0 до 3,0—4,0 (до вступления в реакцию с минералами) и до 4,5—6—6,5 (после реакции с ними). Мы не собирались в этих опытах моделировать процессы выветривания, а ставили себе более скромную задачу — выяснить направление этих процессов в разных условиях кислотности и при разной сопротивляемости отдельных минералов этим процессам. Так как в слабых растворах одновременно с действием кислот возможен гидролиз минералов самой водой, параллельно были поставлены соответствующие опыты с дистиллированной водой.

Постановка самих опытов была упрощенной, в колбы с притертой пробкой помещалось по 1 г мелко растертого минерала и по 100 мл кислоты (трудно разлагаемых минералов бралось по 2 г и соответственно по 200 мл кислоты). Затем смесь интенсивно перемешивалась в течение 30 мин и отстаивалась в течение суток. После этого раствор отделялся от осадка либо путем фильтрования, либо центрифугированием. В растворе определялись  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ . Кислоты разных концентраций готовились из точной навески, и концентрация их потом проверялась по точному раствору щелочи. До постановки опыта измерялись рН кислот, а непосредственно после опыта — рН суспензий. Для анализа применялись весовые, объемные и колориметрические методы; калий и натрий определялись на пламенном фотометре. Присутствие в растворах некоторых органических кислот мешает определению  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и других, поэтому раствор после опыта упаривался досуха, остаток прокаливался и только тогда анализировался.

#### СРАВНИТЕЛЬНАЯ ИНТЕНСИВНОСТЬ РАЗЛОЖЕНИЯ

Будем понимать под «интенсивностью разложения» количество (в мг) окислов, перешедших в раствор при обработке минералов кислотами, в расчете на 1 г минерала. По степени интенсивности разложения минералов все взятые кислоты можно разделить на три группы: 1) серную; 2) лимонную, яблочную и винную; и 3) наиболее слабые — аспарагиновую, масляную и янтарную. Сумма окислов, перешедших в раствор при разложении этими кислотами взятых минералов, представлена на рис. 1 и в табл. 2; она показывает интенсивность разложения отдельных минералов семью кислотами четырех различных концентраций. Из рассмотрения этой таблицы следует, что вторая группа кислот по отношению к нефелину соответствует первой группе, так как интенсивность разложения в ней выше, чем в серной кислоте одинаковой концентрации, за исключением 0,001 N раствора лимонной кислоты. Винная кислота действует на нефелин сильнее, чем лимонная и яблочная (за исключением 0,05 N лимоннокислого раствора). Из остальных кислот по интенсивности раз-

ложения нефелина следуют аспарагиновая, янтарная и последнее место занимает масляная.

Разложение каолинита яблочной и винной кислотами одинаково по своей интенсивности, за исключением растворения более повышенных величин  $\text{CaO}$ , от чего суммарное разложение получается несколько большим у яблочной, чем у винной. По этой же причине получается неправильное представление и об одинаковой интенсивности разложения этими

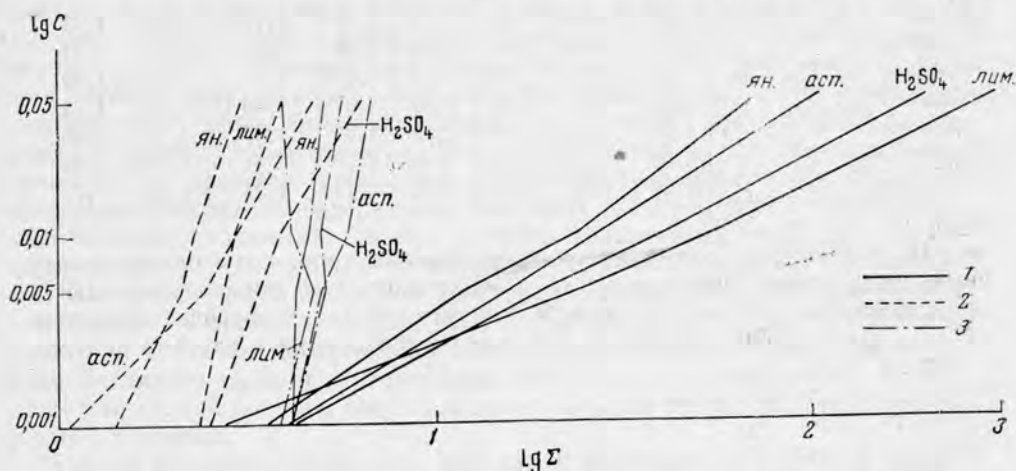


Рис. 1. Зависимость суммы перешедших в раствор окислов от концентрации (C) кислот 1 — нефелин; 2 — хлорит; 3 — каолинит. Применявшиеся кислоты:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; лим — лимонная; ян — янтарная; асп — аспарагиновая

кислотами каолинита по сравнению с серной кислотой (см. также табл. 2, табл. 3). Нельзя также не отметить, что при концентрациях 0,05 и 0,01 N интенсивность разложения каолинита аспарагиновой кислотой оказалась более высокой, чем серной и другими кислотами из-за большего извлечения  $\text{SiO}_2$  в раствор.

Таблица 2

Сумма всех окислов (в мг), перешедших в раствор из 1 г исходного минерала в зависимости от нормальности растворов кислот

Кислота	0,05N			0,01N			0,005N			0,001N		
	Нефелин	Хлорит	Каолинит	Нефелин	Хлорит	Каолинит	Нефелин	Хлорит	Каолинит	Нефелин	Хлорит	Каолинит
Серная . . . . .	203,17	6,49	5,80	41,53	3,92	5,06	19,57	3,43	5,18	4,24	2,57	4,19
Лимонная . . . . .	304,45	3,96	3,95	56,62	2,92	4,19	25,51	2,75	4,81	2,78	2,32	4,41
Яблочная . . . . .	273,43	5,31	6,10	52,46	3,73	5,13	27,80	3,53	5,13	4,71	1,38	4,80
Винная . . . . .	281,0	3,65	5,57	68,28	2,57	4,88	32,60	2,22	4,92	6,26	1,77	4,34
Аспарагиновая . . . . .	102,84	4,94	6,95	27,58	2,97	5,89	15,63	2,46	4,96	4,15	1,08	4,26
Масляная . . . . .	64,95	2,85	4,88	10,17	2,61	4,51	5,06	2,31	4,63	1,22	1,65	4,36
Янтарная . . . . .	73,27	3,12	5,27	23,80	2,31	4,66	12,01	2,14	4,36	3,56	1,41	4,10

Хлорит (клинохлор) разлагается яблочной кислотой, за исключением 0,001 N раствора, сильнее, чем лимонной и винной кислотами вследствие большего перехода в раствор  $\text{MgO}$ ; аналогичное явление, только в меньшей степени, отмечается и для каолинита, но из-за растворения  $\text{CaO}$ . Возможно, что большее разложение яблочной кислотой объясняется тем,

Таблица 3

Сумма всех окислов (в мг), без CaO, перешедших в раствор из 1 г хлорита и каолинита в зависимости от нормальности растворов кислот

Кислота	0,05 N		0,01 N		0,005 N		0,001 N	
	Хло-рит	Каоли-нит	Хло-рит	Каоли-нит	Хло-рит	Каоли-нит	Хло-рит	Каолинит
Серная . . . . .	5,95	2,04	3,38	2,11	2,89	1,70	2,03	1,74
Лимонная . . . . .	3,42	1,80	2,38	2,04	2,21	1,58	1,78	1,97
Яблочная . . . . .	4,51	1,72	3,03	1,57	2,83	1,57	0,98	1,79
Винная . . . . .	3,70	1,87	2,02	1,59	1,67	1,50	1,22	1,74
Аспарагиновая . . . . .	3,59	3,25	2,16	2,06	1,65	1,67	0,54	1,80
Масляная . . . . .	2,69	1,59	2,44	1,36	2,20	1,34	1,55	1,62
Янтарная . . . . .	2,58	1,43	1,90	0,62	1,73	1,34	1,00	1,73

что раствор вместо одних суток выдерживали трое, хотя на остальных элементах, кроме щелочных, это обстоятельство не отразилось; 0,05 N аспарагиновая кислота, как и при каолините, больше переводит в раствор SiO<sub>2</sub>, а также и CaO. Малые содержания переходящих в раствор окислов

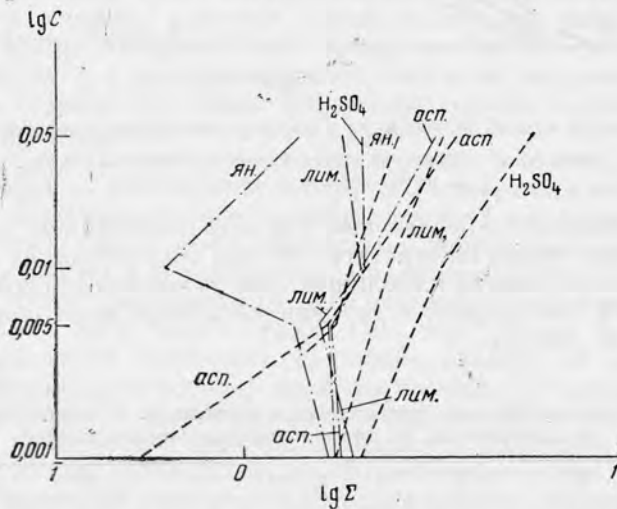


Рис. 2. Зависимость суммы перешедших в раствор окислов без CaO от концентрации (C) кислот.

Условные обозначения см. рис. 1

затрудняют решение вопроса — являются ли подобные случаи специфическими для этих кислот или они объясняются методическими погрешностями аналитического определения малых количеств в присутствии органических кислот даже после их прокалывания; но повторяющаяся в анализах направленность одного и того же знака все же свидетельствует о некоторой специфичности.

Нефелин разлагается 0,05 N кислотами в 75—20 раз интенсивнее, чем хлорит и каолинит. Хлорит разлагается интенсивнее каолинита, что особенно заметно, если вычесть содержание CaO, не свойственное обоим минералам и являющееся посторонней примесью (рис. 2, см. также табл. 3).

Большее разложение хлорита наблюдается при более высоких концентрациях и сильных кислотах и меньшее — при меньших концентрациях

и слабых кислотах, а при концентрации 0,001 N отмечается большее разложение каолинита по сравнению с хлоритом.

В 0,01 N растворах этих кислот для нефелина сохраняется тот же порядок разложения, но количество окислов, переходящих в раствор, резко сокращается: для серной кислоты и оксикислот в 5—4 раза, для аспарагиновой в 4 раза, для янтарной в 3 и для масляной в 6 раз. Для хлорита и каолинита столь резкого падения растворимости не отмечается. При дальнейшем падении концентрации растворов в 2 раза (0,005 N) количество растворимых компонентов нефелина уменьшается примерно во столько же раз, а для хлорита и каолинита хотя и отмечается падение растворимости, но слабее. Наконец, при концентрации в 0,001 N количество окислов, извлеченных из нефелина в раствор, уменьшается, опять примерно соответствуя уменьшению концентрации раствора; для хлорита также резко снижается концентрация окислов в растворе, а для каолинита она остается на прежнем уровне или даже несколько повышается. На рис. 1 показана зависимость содержания этих окислов в растворе от концентрации четырех различных кислот. Степень разложения нефелина серной кислотой находится в прямой зависимости от ее концентрации, а в растворах лимонной, масляной и в особенности, аспарагиновой — отмечаются отклонения от прямой (см. рис. 1). Это указывает на то, что разложение нефелина в случае кислот более слабых концентраций, резко меняется. Еще нагляднее сказанное отмечается для хлорита и каолинита. Здесь даже для серной кислоты видно хоть и слабое, но все же заметное отклонение от прямой.

Разное отношение нефелина, хлорита и каолинита к кислотам объясняется свойствами самих минералов и разной степенью их измельчения. Если мы обратимся к энергиям решеток этих трех минералов, которые обуславливают сопротивляемость действию кислот, то найдем следующие величины (в *ккал.*):

	В пересчете на 1 моль	На 1 атом
Нефелин . . . . .	5 096	758
Пеннин . . . . .	21 735	776
Каолинит . . . . .	24 124	928

Чем меньше численная величина энергии решетки минерала, тем в общем случае он легче разрушается. Поэтому нефелин легче разложить кислотами, чем пеннин, а последний легче, чем каолинит, что и подтверждается нашими данными (см. табл. 2). Величина размера зерен у каолинита была значительно меньше, чем у хлорита (у каолинита 70% зерна имеют диаметр от 0,003 до 0,015 *мм.*, у хлорита 60% — от 0,015 до 0,06 *мм.*). В связи с этим каолинит должен был легче разлагаться, чем хлорит, а между тем имеет место обратное явление, что объясняется большей сопротивляемостью его решетки. Если бы нам удалось размельчить хлорит до размеров зерен каолинита, то он бы разлагался еще интенсивнее. Самые мелкие зерна разлагаются легче, их много у каолинита, и поэтому интенсивность его разложения в кислотах всех четырех концентраций мало различается по сравнению с соответствующей интенсивностью разложения хлорита. У последнего таких зерен значительно меньше и разрушаются они сильными и более высоко концентрированными кислотами в большей степени, чем кислотами малых концентраций, особенно слабыми. Нефелин измельчен тоньше хлорита, размеры его зерен и их распределение соответствуют зернам каолинита, и они в большей степени, чем для каолинита, содействуют разложению легко разлагаемого нефелина благодаря своим более слабым связям в решетке.

## Разложение нефелина

Влияние отдельных кислот разных концентраций на разложение нефелина представлено в табл. 4 и на рис. 2.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  в 0,05, 0,01 и 0,005 N лимонной, яблочной и винной кислотах перешли в раствор в большем количестве (на 40—50%), чем в тех же концентрациях серной кислоты. Для  $\text{K}_2\text{O}$  это превышение отмечается только для 0,05 N кислот и для 0,01 N лимонной и винной кислот, для  $\text{CaO}$  только для 0,05 N лимонной и яблочной кислот. В аспарагиновой, масляной и янтарной кислотах содержание  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$  значительно ниже (в 2—3 и более раз), чем в уже отмеченных кислотах, т. е. они разлагают нефелин слабее. При этом аспарагиновая кислота разлагает нефелин в два (и более) раза интенсивнее, чем масляная и янтарная. Некоторая особенность видна в поведении  $\text{CaO}$  в янтарной кислоте, где наблюдается относительно повышенное содержание  $\text{CaO}$  независимо от концентрации раствора.

Интересно также отметить повышенную величину pH суспензий лимонной, яблочной и винной кислот и относительно пониженную — серной, аспарагиновой, масляной и янтарной (за исключением отдельных концентраций 0,001 N кислот). Несмотря на величину pH от 4,83 до 7,0 для второй группы кислот, в 100 мл их раствора содержится от 99,4 до 0,6 мг  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а в сернокислом растворе при pH от 3,72 до 4,20 содержится соответственно 66,8—3,4 мг и 0,9 мг при pH 5,90. В последнем случае мы имеем алюминий в ионной форме, на что указывает зависимость его выпадения от pH (в частности при pH=4). В первом случае алюминий не подчиняется этому правилу, очевидно, он находится в растворе в каких-то других формах. Вероятно предположение о присутствии алюминия в форме внутрикмоплексных органических соединений.

В сернокислых отфильтрованных растворах очень быстро появляется муть (осадок) от выпадения соединений алюминия и  $\text{SiO}_2$  для всех концентраций, кроме 0,001 N (самой слабой).

Повышенное содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в растворах группы сильных органических кислот (по сравнению с его содержаниями в сернокислых растворах) сопровождается и более высоким содержанием  $\text{Na}_2\text{O}$ , что свидетельствует не только о большей интенсивности разложения, но ставит вопрос о причинах этого усиления. Последнее, несомненно, связано с присутствием группы сильных органических оксикислот, хотя pH этих растворов и их суспензий выше, чем сернокислых исходных растворов и соответствующих им суспензий (pH 2,3—3,53 против 1,70—3,17 в растворах и pH 4,18—6,78 против 3,72—4,20 в суспензиях), что указывает на более слабую диссоциацию органических растворов по сравнению с сернокислотными.

К сожалению, ввиду малого содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в нефелине (0,21%) мы не везде определяли ее содержание в вытяжках. В янтарной кислоте  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  не оказалось, в вытяжке яблочной кислоты она обнаружена соответственно концентрациям в количествах 1,19—0,53—0,32—0,09 мг. Разное поведение  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в отношении этих двух кислот заставляет предполагать и разное их отношение к той форме железа, в которой оно входит в нефелин.

Чтобы несколько детальнее проследить изменение содержаний отдельных окислов в растворах кислот при разложении нефелина, рассчитаем эти отношения (табл. 5).

В 0,05 и 0,01 N растворе серной кислоты отношение  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$  близко или равно отношению в нефелине, в растворах органических кислот более сильных (вторая группа) оно меньше, т. е. извлечение  $\text{Al}_2\text{O}_3$  относительно больше. В третьей группе (слабых кислот) и в 0,001 N растворах кислот

Степень извлечения различных компонентов (в мг), pH растворов и суспензий при обработке 1 г нефелина кислотами

Кислота	Нормальность кислот																	
	pH растворов						SiO <sub>2</sub>						Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
	0,10	0,15	0,01	0,005	0,001	0,10	0,05	0,01	0,005	0,001	0,10	0,05	0,01	0,005	0,001			
Серная . . . . .	1,50	1,70	2,10	2,49	3,12	174,44	85,94	15,67	7,0	0,89	66,82	11,66	3,40	0,09				
Лимонная . . . . .	—	2,50	2,70	3,10	3,35	—	121,9	22,8	10,37	1,06	99,40	18,40	7,62	0,63				
Яблочная ** . . . . .	—	2,50	2,80	3,05	3,53	—	117,3	20,33	10,28	0,85	91,32	16,56	9,43	0,66				
Винная . . . . .	—	2,31	2,68	2,87	3,25	—	117,4	26,60	12,51	2,38	95,75	25,30	10,70	1,48				
Аспарагиновая . . . . .	—	2,82	2,98	3,05	3,30	—	53,19	14,31	8,91	0,54	23,0	4,60	1,50	1,31				
Масляная . . . . .	—	2,80	2,96	3,03	3,22	—	33,20	7,50	3,40	1,07	6,60	1,34	0,70	0,08				
Янтарная * . . . . .	—	2,97	3,20	3,72	3,87	—	36,00	8,08	4,00	Следы	8,90	7,90	0,80	Следы				

Таблица 4 (окончание)

Кислота	Нормальность кислот																							
	Na <sub>2</sub> O						K <sub>2</sub> O						CaO						pH суспензий					
	0,10	0,05	0,01	0,005	0,001	0,10	0,05	0,01	0,005	0,001	0,10	0,05	0,01	0,005	0,001									
Серная . . . . .	68,86	32,57	7,74	4,49	1,02	26,75	12,95	3,28	2,09	0,36	6,26	4,89	3,18	2,79	1,88	3,70	3,72	4,10	4,20	5,90				
Лимонная . . . . .	—	48,60	8,72	3,96	0,63	—	28,80	3,63	1,42	0,26	—	5,75	3,07	2,14	2,00	—	4,83	6,30	6,78	7,12				
Яблочная ** . . . . .	—	41,35	9,07	3,72	1,04	—	16,19	2,79	1,24	0,27	—	6,08	3,18	2,81	1,80	—	4,88	5,70	6,00	6,60				
Винная . . . . .	—	47,21	10,44	5,87	1,68	—	18,91	4,32	2,17	0,48	—	2,93	1,62	1,35	0,54	—	5,15	5,68	5,82	6,15				
Аспарагиновая . . . . .	—	18,10	5,62	3,30	1,31	—	7,20	1,97	1,11	0,31	—	1,35	1,08	0,81	0,68	—	3,95	4,12	4,25	6,00				
Масляная . . . . .	—	16,20	0,47	0,31	0,05	—	6,79	0,18	0,11	0,02	—	2,16	0,68	0,54	0,00	—	4,18	4,18	4,22	4,68				
Янтарная * . . . . .	—	18,20	3,91	2,45	0,88	—	6,82	1,41	2,34	0,33	—	3,35	2,50	2,42	2,35	—	3,55	4,43	4,25	6,35				

\* В вытяжках янтарной кислоты Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не оказалось.\*\* В вытяжках из яблочной кислоты определено содержание Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—1,19; 0,53; 0,32; 0,09 (в мг).

Весовые отношения в растворе окислов, извлеченных кислотами из нефелина

Кислота	SiO <sub>2</sub> : Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				SiO <sub>2</sub> : (Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O + CaO)			
	0,05 N	0,01 N	0,005 N	0,001 N	0,05 N	0,01 N	0,005 N	0,001 N
Серная . . . . .	1,286	1,34	2,06	9,89	1,70	1,10	0,74	0,28
Лимонная . . . . .	1,226	1,24	1,37	1,68	1,46	1,47	1,38	0,37
Яблочная . . . . .	1,284	1,23	1,126	1,29	1,84	1,26	1,33	0,27
Винная . . . . .	1,226	1,05	1,17	2,016	1,75	1,63	1,33	0,88
Аспарагиновая . . . . .	2,313	3,11	5,94	0,41	2,00	1,65	2,12	0,24
Масляная . . . . .	5,03	5,60	4,86	13,37	1,32	5,64	3,54	15,3
Янтарная . . . . .	4,04	1,02	5,00	—	1,20	1,03	0,53	—

первых двух групп Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> извлекается соответственно меньше, за исключением двух случаев (см. табл. 5). Иначе говоря, сильные органические кислоты, которыми мы занимались, предпочтительнее извлекают из нефелина Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а слабые — SiO<sub>2</sub>. Что касается отношения SiO<sub>2</sub> : (Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O + CaO) (CaO входит в молекулу нефелина, замещая Na<sub>2</sub>O), то вытяжки серной кислоты и всех трех сильных органических кислот и янтарной отличаются меньшим весовым отношением этих окислов, чем в нефелине. Это доказывает, что они извлекались в большем количестве, чем SiO<sub>2</sub>. Что касается слабых кислот, то в их растворах наблюдаются самые разнообразные отношения между весовыми количествами SiO<sub>2</sub> и Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O + CaO. Отсюда следует, что сильные органические кислоты не только выносят больше весовых количеств Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, но также и Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O и CaO по сравнению с весовыми количествами SiO<sub>2</sub>. Для Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> это наблюдается для всех концентраций, кроме самой меньшей, тогда как для оснований — для всех концентраций, включая и самую меньшую. Таким образом, наблюдается два процесса, численные отношения которых неравны: один процесс — вынос оснований из полостей решетки нефелинового каркаса и второй процесс — распадение кремнеглиноземистых тетраэдров, слагающих каркас, т. е. процесс выщелачивания и процесс гидролиза. В слабых кислотах и при слабых концентрациях выщелачивание опережает гидролиз, так как некоторое количество оснований выносится до того, как начинает разрушаться каркас решетки. Полагаем, что это предположение подтвердится при дальнейших исследованиях самой решетки.

### Разложение хлорита

Как известно, хлорит имеет слоистую решетку. Магний в хлорите находится в октаэдрической координации, алюминий — частично в октаэдрической, частично в тетраэдрической, замещая недостающий кремний в тетраэдре. Разложение взятого для опыта клинохлора относительно слабое, а более крупные размеры зерен, чем у нефелина еще более уменьшают интенсивность его разложения. Результат анализа отдельных вытяжек представлен в табл. 6. Все же нельзя и в этих вытяжках не отметить большее извлечение MgO, чем Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub>.

Несмотря на небольшие содержания отдельных элементов в вытяжках и в связи с этим меньшую точность приведенных данных, все же можно отметить более слабый переход в раствор SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и MgO во всех органических кислотах по сравнению с серной кислотой при концентрации 0,05 N. При меньших концентрациях от 0,01 N и ниже количество Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в растворе такое же, как и в серной кислоте. Масляная кислота во всех концентрациях переводит Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> больше, чем все остальные кислоты,

Степень извлечения различных компонентов (в мг), pH растворов и суспензий при обработке 1 г хлорита кислотами \*

Кислота	Нормальность кислот															
	pH растворов				SiO <sub>2</sub>				Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
	0,05	0,01	0,005	0,001	0,05	0,01	0,005	0,001	0,05	0,01	0,005	0,001	0,05	0,01	0,005	0,001
Серная . . . . .	1,72	2,13	2,48	2,92	1,27	0,59	0,49	0,36	1,05	0,49	0,41	0,11	0,77	0,48	0,41	0,24
Лимонная . . . . .	2,48	2,78	2,89	3,47	0,54	0,43	0,35	0,27	0,53	0,51	0,50	0,48	0,69	0,50	0,44	0,21
Яблочная . . . . .	2,52	2,78	2,98	3,23	0,76	0,49	0,43	0,22	0,43	0,34	0,30	0,10	0,59	0,43	0,40	0,16
Винная . . . . .	2,35	2,62	2,78	3,15	0,68	0,43	0,32	0,21	0,35	0,25	0,17	Следы	0,53	0,43	0,38	0,23
Аспарагиновая . . . . .	2,93	3,12	3,22	3,58	1,55	0,50	0,26	0,03	0,23	0,13	0,11	0,00	0,23	0,18	0,16	0,00
Масляная . . . . .	2,88	3,12	3,30	3,68	0,41	0,27	0,22	0,16	0,21	0,13	0,08	0,04	0,96	1,06	0,96	0,77
Янтарная . . . . .	2,79	2,96	3,08	3,48	0,27	0,21	0,18	0,11	0,23	0,10	0,07	0,00	0,29	0,24	0,23	0,10

Таблица 6 (окончание)

Кислота	Нормальность кислот																			
	MgO				CaO				Na <sub>2</sub> O				K <sub>2</sub> O				pH суспензий			
	0,05	0,01	0,005	0,001	0,05	0,01	0,005	0,001	0,05	0,01	0,005	0,001	0,05	0,01	0,005	0,001	0,05	0,01	0,005	0,001
Серная . . . . .	2,30	1,34	1,15	0,96	0,54	0,54	0,54	0,54	0,42	0,35	0,34	0,20	0,14	0,13	0,09	0,09	1,88	2,21	2,47	3,55
Лимонная . . . . .	1,15	0,48	0,48	0,38	0,54	0,54	0,54	0,54	0,37	0,37	0,35	0,34	0,14	0,09	0,09	0,10	2,52	3,18	3,22	4,67
Яблочная . . . . .	2,15	1,37	1,32	0,20	0,80	0,70	0,40	0,43	0,43	0,32	0,28	0,23	0,15	0,08	0,09	0,07	2,72	3,09	3,12	5,18
Винная . . . . .	1,18	0,59	0,48	0,48	0,55	0,55	0,55	0,55	0,27	0,27	0,25	0,24	0,09	0,05	0,07	0,06	2,50	2,88	3,12	5,18
Аспарагиновая . . . . .	1,15	0,96	0,77	0,19	1,35	0,81	0,54	0,35	0,31	0,28	0,28	0,08	0,08	0,08	0,07	0,07	3,02	3,22	3,52	5,05
Масляная . . . . .	0,54	0,54	0,54	0,27	0,16	0,17	0,16	0,10	0,41	0,34	0,31	0,25	0,16	0,10	0,09	0,06	3,10	3,62	3,86	4,82
Янтарная . . . . .	1,15	0,96	0,96	0,48	0,54	0,41	0,41	0,52	0,32	0,23	0,25	0,12	0,07	0,06	0,06	0,06	2,92	3,32	3,52	4,46

\* Водная вытяжка дала: SiO<sub>2</sub> — следы; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 0,00; CaO — 0,27; MgO — 0,23; Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub> в водном растворе не обнаружены.

в том числе и серная. Яблочная, аспарагиновая и янтарная кислоты выщелачивают из хлорита MgO больше, чем остальные три кислоты; те же яблочная и аспарагиновая кислоты не уступают или превосходят серную кислоту в извлечении CaO. Небольшие содержания SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не позволяют составить достаточно верную расчетную таблицу весовых отношений SiO<sub>2</sub> : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> : (MgO + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). В исследованном хлорите SiO<sub>2</sub> : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> равнялось 1 : 2,04 и SiO<sub>2</sub> : MgO = 1,02, а SiO<sub>2</sub> : (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + FeO + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 0,9. Но и приводимая таблица 7 все же показывает, что при концентрациях 0,05—0,01—0,005 N серная кислота переводит SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в раствор примерно в тех же отношениях, которые имеются в хлорите. Лимонная, яблочная и винная переводят SiO<sub>2</sub> в значительно меньших весовых количествах, чем Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; остальные кислоты дают в растворе, за одним исключением, относительно большие количества SiO<sub>2</sub>, чем Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. То же относится и к 0,001 N кислотам. Несмотря на небольшие количества Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, перешедшего в раствор, наблюдается та же закономерность, что и в нефелине: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> выщелачивается оксикислотами хотя и несколько меньше, чем серной кислотой, но по сравнению с весовым количеством кремнезема, перешедшего в раствор, больше.

Таблица 7

Весовые отношения в растворе окислов, извлеченных кислотами из хлорита

Кислота	SiO <sub>2</sub> : Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
	0,05 N	0,01 N	0,005 N	0,001 N
Серная . . . . .	1,209	1,204	1,195	3,273
Лимонная . . . . .	1,018	0,843	0,700	0,562
Яблочная . . . . .	1,767	1,441	1,433	2,20
Винная . . . . .	1,942	1,720	1,882	—
Аспарагиновая . . . . .	6,739	3,846	2,364	—
Масляная . . . . .	1,952	2,077	2,750	4,00
Янтарная . . . . .	1,174	2,100	2,571	—

Что касается оснований (MgO, FeO, CaO), то ясно, что относительно SiO<sub>2</sub> они извлечены во много раз больше, чем имелись в исходном хлорите. Как и в нефелине, вытеснение оснований проходит интенсивнее разложения алюмосиликатного комплекса, но в хлорите оно проходит в значительно больших размерах и в большем количестве кислот разных концентраций по сравнению с гидролизом алюмосиликатного комплекса. Опережение выщелачивания по отношению к гидролизу выступает в хлорите весьма резко. По аналогии с нефелином можно полагать, что здесь раньше переходит в раствор алюминий из тетраэдрической координации, что подтверждено опытами Бриндли.

### Разложение каолинита

Мы указали выше на то, что каолинит в наших опытах весьма мало разлагается, что давно было известно, но некоторые исследователи полагали, что в органических кислотах его разложение будет более интенсивным. Произведенные опыты (табл. 8) этого не подтверждают.

Приводимые анализы показывают, что в вытяжках из каолинита SiO<sub>2</sub> содержится несколько больше, чем в вытяжках из хлорита. Исключением является аспарагиновая кислота, которая при концентрации ее 0,05 N, переводит в раствор как из хлорита, так и из каолинита количество SiO<sub>2</sub> в 1,5—2,5 раза больше, чем переводит серная кислота. В вытяжках

Степень извлечения различных компонентов (в мг), pH растворов и суспензий при обработке 1 г каолинита кислотами\*

Кислота	Нормальность кислоты											
	pH растворов					Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						
	0,05	0,01	0,005	0,001	0,05	0,01	0,005	0,001	0,05	0,01	0,005	0,001
Серная . . . . .	4,78	2,22	2,36	2,91	0,89	0,84	0,46	0,75	0,25	0,16	0,30	0,06
Лимонная . . . . .	2,50	2,72	3,40	3,41	0,73	0,54	0,40	0,95	0,29	0,36	0,25	0,01
Яблочная . . . . .	2,50	2,88	3,01	3,45	0,65	0,57	0,43	0,81	0,08	0,08	0,15	0,10
Винная . . . . .	2,35	2,60	2,80	3,22	0,66	0,46	0,49	0,79	0,10	0,09	0,09	0,08
Аспарагиновая . . . . .	2,82	3,00	3,12	3,30	2,25	0,97	0,74	0,86	0,08	0,05	0,02	Нет
Масляная . . . . .	2,78	3,12	3,20	3,28	0,42	0,43	0,43	0,78	0,06	0,05	0,01	»
Янтарная . . . . .	2,70	2,92	3,42	3,35	0,46	0,43	0,43	0,79	0,06	0,03	0,02	»

Таблица 8 (окончание)

Кислота	Нормальность кислоты																			
	CaO					Na <sub>2</sub> O					K <sub>2</sub> O					pH суспензий				
	0,05	0,01	0,005	0,001	0,05	0,01	0,005	0,001	0,05	0,01	0,005	0,001	0,05	0,01	0,005	0,001	0,05	0,01	0,005	0,001
Серная . . . . .	3,76	2,95	3,49	2,45	0,82	0,99	0,86	0,85	0,08	0,12	0,07	0,06	1,79	2,22	2,52	6,39				
Лимонная . . . . .	2,15	2,45	3,23	2,44	0,73	1,02	0,86	0,86	0,05	0,12	0,09	0,11	2,51	3,05	3,50	6,64				
Яблочная . . . . .	4,38	3,56	3,56	3,01	0,88	0,86	0,93	0,82	0,11	0,06	0,06	0,06	2,40	3,20	3,50	6,70				
Винная . . . . .	3,70	3,29	3,42	2,60	0,95	0,92	0,86	0,82	0,16	0,12	0,06	0,05	2,52	2,83	3,02	6,25				
Аспарагиновая . . . . .	3,70	3,83	3,29	2,46	0,85	0,89	0,86	0,89	0,07	0,11	0,05	0,05	3,02	3,48	3,92	6,18				
Масляная . . . . .	3,29	3,15	3,29	2,74	1,01	0,82	0,82	0,78	0,10	0,06	0,08	0,06	2,95	3,70	3,90	6,52				
Янтарная . . . . .	3,84	3,29	3,01	2,47	0,84	0,82	0,82	0,80	0,07	0,06	0,07	0,01	2,86	3,50	3,88	6,50				

\* Водная суточная вытяжка, pH — 5,55; SiO<sub>2</sub> — 0,73; TiO<sub>2</sub> — нет; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 0,03; CaO — 0,93; Na<sub>2</sub>O — 0,73; K<sub>2</sub>O — 0,05. Водная 15-минутная вытяжка: SiO<sub>2</sub> — 0,78; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 0,11; CaO — 0,47; Na<sub>2</sub>O — нет; K<sub>2</sub>O — нет.

же 0,001 N аспарагиновой кислотой содержание  $\text{SiO}_2$  не ниже и даже чуть выше, чем при более высоких ее концентрациях. Содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  значительно более низкое, чем в вытяжках из хлорита и находится (за исключением серной и лимонной кислот) на пределе аналитической точности. Поэтому отношения  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$  не могут считаться сколько-нибудь достоверными, но общий результат таков, что реагирующие кислоты весьма слабо, а порою и вовсе не извлекают  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , несмотря даже на низкие pH, если не считать небольших количеств  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ , переведенных в раствор серной и лимонной кислотами при концентрациях 0,005 N и выше. Даже 0,1 N серная кислота извлекла из 1 г каолинита всего 1,19 мг  $\text{SiO}_2$  и 0,33 мг  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , т. е. 0,12%  $\text{SiO}_2$  и 0,03%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Извлечение CaO по сравнению с остальными окислами весьма высокое и выше, чем извлечение из хлорита и частично из нефелина. Характерно, что даже в слабых кислотах и слабых концентрациях CaO извлекается в количестве 2—3 мг. Часть CaO, несомненно, адсорбирована, часть находится в легко разлагаемой кислотами форме, хотя  $\text{CO}_2$  и не обнаружен. Следует также отметить относительно большое содержание  $\text{Na}_2\text{O}$ , превышающее все остальные окислы, кроме CaO. Содержание  $\text{Na}_2\text{O}$  во всех вытяжках и концентрациях почти везде одинаковое.

Водная вытяжка каолинита с pH 5,55 дала примерно те же содержания, что и кислотные вытяжки. Другой образец каолинита почти того же состава ( $\text{SiO}_2$  — 46,27%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 38,61%, CaO — 0,75%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 0,42%,  $\text{H}_2\text{O}^\pm$  — 13,69%) дал в раствор такое же количество  $\text{SiO}_2$ , но меньше CaO и больше  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , так что у нас нет полной уверенности, где кончается влияние на каолинит кислот и где начинается влияние гидролиза дистиллированной водой, так как хлорит в тех же условиях опыта в водной вытяжке дал  $\text{SiO}_2$  — следы, а  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 0,00.

В вытяжках из каолинита отношения  $\text{SiO}_2 : \text{R}_2\text{O}$  как весовые, так и молекулярные, колеблются около единицы (табл. 9) или около 0,5, т. е. они соответствуют формулам  $(\text{Na}, \text{K})\text{SiO}_3$  или  $(\text{Na}, \text{K})_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . Может быть, этим и следует объяснить извлечение водой относительно высокого в подобных условиях количества  $\text{SiO}_2$  (около 0,75 мг на 1 г).

В дополнение укажем на опыты по разложению органическим красителем, метиленовым голубым, ряда довольно стойких минералов, как альбит, санидин, гроссуляр, каолинит и другие, причем в ряде случаев метиленовый голубой разлагал сильнее, чем HCl с тем же pH (3,05).

Таблица 9

Весовые отношения в растворе окислов, извлеченных кислотами из каолинита

Кислота	$\text{SiO}_2 : (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$			
	0,05 N	0,01 N	0,005 N	0,001 N
Серная . . . . .	0,99	0,76	0,50	0,80
Лимонная . . . . .	0,93	0,52	0,42	0,98
Яблочная . . . . .	1,00	0,60	0,42	0,92
Винная . . . . .	0,60	0,50	0,53	0,90
Аспарагиновая . . . . .	2,44	0,97	0,81	0,85
Масляная . . . . .	0,38	0,50	0,53	0,93
Янтарная . . . . .	0,50	0,50	0,45	0,94

В качестве примера приведем сравнительные данные с тем же нефелином, который был исследован нами (табл. 10).

Разложение всеми четырьмя реагентами дали результаты одинакового характера, если не считать большего извлечения органическими реагентами  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а метиленовым голубым также  $\text{SiO}_2$ .

Разложение нефелина метиленовым голубым и кислотами (в мг на 2 образца)

pH раствора	Растворитель	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	pH суспензий
3,05	Метиленовый голубой .	1,90	0,40	2,44	0,70	0,19	4,91
3,10	0,001 N соляной кислотой	Не опред.	0,00	1,05	3,36	1,08	5,05
3,12	0,001 N серной кислотой	0,89	0,09	1,88	1,02	0,36	5,90
3,35	0,001 N лимонной кислотой . . . . .	1,06	0,63	2,00	0,63	0,26	7,12

### ВЫВОДЫ

Изложенные данные пока еще недостаточны, чтобы дать обобщающую характеристику влияния органических кислот на разложение алюмосиликатов. Предстоит еще большая и многолетняя работа. В этом предварительном сообщении затронута только небольшая часть той кропотливой работы, которую необходимо сделать. С решением вопроса о влиянии органических кислот на отдельные минералы, на свойства и поведение образующихся при этом различных соединений связан ряд как теоретических, так и практических вопросов, в частности вопросы генезиса гипергенных руд железа, алюминия, титана, хрома, никеля, кобальта, меди, цинка, редких элементов и т. д.

Но некоторые выводы уже намечаются.

1. Несомненно, что для органических кислот, как и для неорганических степень разложения силикатов зависит от суммарной энергии решеток минералов и энергии отдельных типов связей в них. Возможно, что некоторые органические кислоты способны прямо или косвенно влиять на избирательное разрушение отдельных более слабых связей в решетках алюмо- и феррисиликатов в большей степени, чем неорганические кислоты и этим способствовать их более интенсивному разложению.

2. Для органических кислот можно различать те же два процесса, что и для неорганических: гидратацию силикатов, т. е. замещение оснований силикатов водородным ионом и гидролиз (распадение) алюмосиликатной части силиката. Если первый процесс в значительной степени можно подсчитать, исходя из энергии гидратации, то гидролиз силикатов связан с расчетом энергий разных типов связей в строении решеток минералов или с более простыми расчетами величины изобарного потенциала и энтальпии процессов гидролиза, к чему в этой области приступают лишь за последние годы.

Процессы гидратации особенно сильно сказываются в слабых кислотах и при низкой концентрации без ясно выраженного гидролиза, а процессы гидролиза и разрушения алюмосиликатного ядра, — при более сильных кислотах и более высоких концентрациях. Это одинаково справедливо как для неорганических, так и для органических кислот и давно отмечено в работах, изучающих процессы выветривания.

3. Определенно, что в отличие от влияния большинства неорганических кислот влияние органических кислот более разнообразно, так как оно зависит от характера и сочетания многочисленных и различных функциональных групп в этих кислотах. Многие из этих групп обладают способностью образовывать с железом, алюминием, возможно с SiO<sub>2</sub>, а также и с магнием, натрием комплексные соединения разных типов, отличающиеся нередко большей растворимостью, чем неорганические

соединения с теми же металлами, а в некоторых случаях и меньшей. Отсюда степень их влияния на разложение минералов может быть различной, более варьировать и не быть функцией только одной концентрации кислот (рис. 3).

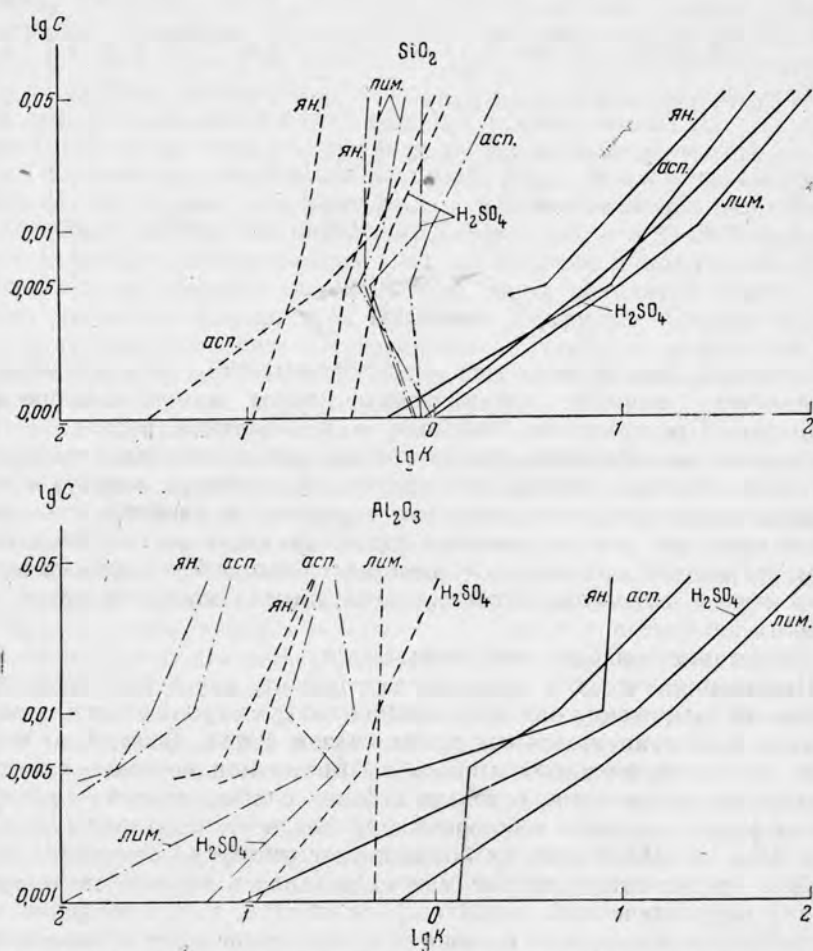


Рис. 3. Зависимость перешедших в раствор  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  от концентрации (С) кислот

Условные обозначения см. рис. 1

4. В частности, показано, что из изученных кислот наиболее интенсивно разлагают минералы оксикислоты. Но и среди них по интенсивности воздействия на минералы намечаются различия для разных минералов и извлекаемых элементов в зависимости от функциональных групп. Например, влияние винной, лимонной и яблочной кислот резко сказывается на растворимости  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  в разных минералах. Остальные карбоновые кислоты, взятые нами для опытов, разлагали минералы слабее, причем влияние аминокислот, аспарагиновой было сильнее влияния карбоновых кислот; из каолинита и хлорита аспарагиновая кислота извлекала  $\text{SiO}_2$  и  $\text{CaO}$  больше, чем они извлекались серной кислотой той же концентрации.

5. Трех- и двухосновные оксикислоты извлекали из исследованных нами легко разлагающихся минералов  $\text{Al}$ ,  $\text{Fe}$  и  $\text{SiO}_2$  в больших количествах, чем их извлекала серная кислота той же концентрации; в трудно разлагающихся минералах влияние серной кислоты сильнее наших оксикислот.

6. С падением концентраций кислот, естественно, падает интенсивность разложения и увеличиваются весовые отношения  $\text{SiO}_2 : \text{R}_2\text{O}_3$ .

7. Титан в наших опытах с органическими кислотами не извлекается, он накапливается в остатке.

8. Интенсивность выноса щелочей и щелочных земель из трех исследованных минералов разная. Не отмечается особенно резкого различия в растворимости  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{O}$  для отдельных кислот в каждой из трех групп в пределах одинаковых концентраций, за отдельными исключениями, обусловленных разными причинами.

9. Слабые органические кислоты и низкие концентрации более сильных кислот с повышенными отношениями в растворе  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$  увеличивают содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в нерастворимом остатке; увеличивается для всех кислот в остатке и содержание  $\text{TiO}_2$ ; сильные кислоты и высокие концентрации при отношении  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$  более низком переводят значительные количества  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в раствор и содействуют миграции полуторных окислов и их выносу с тех участков, где они разлагаются. Оба обстоятельства имеют значение при образовании глин, бокситов и железных руд.

Уже после сдачи этой работы в печать было обнаружено, что аспарагиновая кислота мешает определению  $\text{SiO}_2$ : результаты получаются завышенными. В связи с этим, данные о содержании  $\text{SiO}_2$  в вытяжках этой кислотой в настоящее время уточняются.

*Институт геологии рудных месторождений,  
петрографии, минералогии и геохимии АН СССР*

#### Л и т е р а т у р а

1. Антипов-Каратаев И. Н., Цюрупа И. Т. О формах и условиях миграции веществ в почвенном профиле.— Почвоведение, 1961, № 8.
2. Вернадский В. И. К проблеме разложения каолина организмами.— Избр. соч., т. 5, Изд-во АН СССР, 1962.
3. Вернадский В. И. Биогеохимическая роль алюминия и кремнезема в почвах.— Избр. соч., т. 5, Изд-во АН СССР, 1962.
4. Гинзбург И. И., Яшина Р. С. Экспериментальные исследования в области выветривания.— Труды ИГЕМ АН СССР, 1962, вып. 74.
5. Пейве Я. В. Биохимия почв. М., Сельхозгиз, 1961.
6. Martella A., Calvin M. Chemistry of the metal chelat compounds. N Y, 1952.

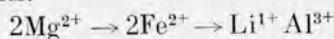
*В. В. Щербина, Е. И. Якубович*

### ГРАНИЦЫ ИЗОМОРФНОЙ СМЕСИМОСТИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ГЕНЕТИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ

Огромная заслуга Владимира Ивановича Вернадского состоит в том, что в созданных им «Изоморфных рядах элементов» [4] вместо прежних изоморфных молекул Чермака рассматривается не только изоморфизм атомов (что тогда было новым в науке), но и впервые показана зависимость изоморфных отношений от генезиса. Это отмечается в соответствующих рядах элементов границами изоморфизма для магматических, метаморфических и гипергенных минералов.

А. Е. Ферсман в опубликованных им в 1931 г. «Пегматитах» [8] ввел понятие автолизии (самоочистки), наблюдаемое для пегматитовых и постпегматитовых минералов с большим температурным диапазоном образования и встречающихся в нескольких генерациях. Это явление заключается в том, что в ходе эволюции магматического остатка более ранние (высокотемпературные) генерации какого-либо минерала всегда богаче изоморфными примесями, чем более поздние генерации того же минерала. Заслуживают внимания работы Рамдора [17], касающиеся изоморфной смеси в ряду ильменит — гематит: в высокотемпературных выделениях в базальтах встречается мономинеральный титаномагнетит, который по мере понижения температуры все больше и больше распадается на ильменит и гематит. Этот процесс является настолько закономерным, что соотношения в системе  $\text{FeTiO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  было предложено использовать в качестве геологического термометра.

Крупным достижением в рассмотрении изоморфных отношений в зависимости от генезиса была опубликованная в 1929 г. работа Кунитца [16], посвященная изменению состава турмалина последовательного ряда дравит — шерл — полихромный турмалин — рубеллит от более высокотемпературных к более низкотемпературным разностям, выражающимся изоморфным замещением:



В 1930-х годах были опубликованы работы Борхерта [14], посвященные использованию сульфидных минералов и их изоморфизма в качестве геологических термометров.

Живой отклик во многих геологических работах получило исследование Куллера [6], посвященное использованию изоморфизма  $\text{ZnS} - \text{FeS}$ , существующего в сфалеритах, в качестве геологического термометра. На основе имеющихся экспериментальных исследований Куллерудом была предложена физико-химическая диаграмма, выражающая изменения границы твердых растворов  $\text{ZnS} - \text{FeS}$  в зависимости от температуры. Куллеруд при этом не учитывает открытую советскими геологами реакцию, заключающуюся в том, что при повышенном парциальном давлении

серы происходит образование пирита за счет своеобразного «экстрагирования» сернистого железа из  $(Zn, Fe)S$ . Эта реакция существенно нарушает стройность куллерудовских представлений о температурной зависимости границ изоморфной смесимости  $ZnS$  и  $FeS$ :  $(Zn, Fe)S + S \rightarrow FeS_2 + ZnS$ .

Если для этой системы наблюдается закономерное уменьшение содержания в сфалерите железа от высокотемпературных черных христофитов и марматитов к бурым цинковым обманкам и светлым низкотемпературным безжелезистым клейофанам, то в отношении содержания в них таких примесей, как  $In$ ,  $Ga$ ,  $Tl$ ,  $Cd$ , картина получается иная: наиболее богаты индием высокотемпературные марматиты, галлием — бурые среднетемпературные сфалериты и кадмием (а также в отдельных случаях таллием) — низкотемпературные безжелезистые клейофаны.

Эти взаимоотношения освещались (ВИМС) в тридцатых годах Ф. И. Абрамовым [1], А. К. Русановым и В. В. Щербиной в «Геохимии» (1939) [9] и в его докладе с А. А. Амираслановым [11] на XVII сессии Международного геологического конгресса, Е. К. Лазаренко [7] и А. А. Ясинской в Львове [12], Т. В. Иваницким [5], а также в ряде работ других исследователей.

Одним из авторов настоящей статьи (В. В. Щербиной) было показано изменение содержания скандия в зависимости от генетических условий образования минерала-хозяина [10].

Цель настоящей работы — на примере флюорита показать изменение содержания изоморфных примесей в зависимости от генезиса.

Флюорит является для этой цели достаточно благоприятным объектом потому, что:

1) содержит в себе достаточно большой набор химических элементов, способных замещать ион кальция в флюорите: изовалентные заместители —  $Sr$ ,  $Ba$ ,  $Pb$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mg$ ; гетеровалентные —  $Y$ ,  $TR$ ,  $U$ ,  $Th$ ,  $Na$ ;

2) содержание отдельных из этих примесей может быть достаточно высоким, так, содержание стронция достигает 1—1,2% и до 3%, а редких земель — до 17%;

3) генетические особенности флюорита сказываются на количественных соотношениях между отдельными редкоземельными элементами;

4) флюорит образуется в природе в широком температурном интервале, в очень разнообразных парагенетических ассоциациях, обусловленных различиями генетических типов флюорита, и в этом отношении он является удачным примером для выявления рассматриваемых закономерностей;

5) особенности структуры кристаллической решетки флюорита с координационными числами [8, 4] благоприятны для изоморфного вхождения многих элементов.

В рассмотренных нами многочисленных анализах флюорита различных генетических типов, а также в изученных образцах флюорита Покрово-Киреевского месторождения (Восточное Приазовье) отмечается присутствие следующих элементов<sup>1</sup>.

Частота встречаемости элементов в образцах флюорита (в %)	Элементы
70—90	$Sr$ , $Mn$ , $Mg$ , $Al$
40—70	$Y$ , $TR$ , $Fe$ , $Cu$ , $Si$
10—40	$Be$ , $Na$ , $Ba$ , $Ag$ , $Pb$
единичные образцы	$K$ , $Sc$ , $V$ , $Cr$ , $Li$ , $Sb$ , $Zr$ , $Ti$ , $Zn$ , $Ni$ , $Co$ , $U$ , $Th$ , $Cd$

<sup>1</sup> Флюоритовая минерализация в осадочных породах (известняки и др.), видимо, связана с близрасположенными щелочными породами.

Как видно из приведенного вывода, наиболее часто встречающимися элементами-примесями являются Sr, Mn, Mg, Al, Y, TR, Fe и др. Несколько реже встречаются Be, Na, Ba, Pb, Ag.

Присутствие Sr, Mn, Mg, Ba, Pb, TR, U, Th можно объяснить близостью их ионных радиусов к радиусом иона кальция и изоморфным замещением последнего в кристаллической решетке флюорита. Элементы с более высокой валентностью  $Y^{3+}$ ,  $TR^{3+}$ ,  $U^{4+}$ ,  $Th^{4+}$  замещают кальций гетеровалентно с компенсацией недостающей валентности в анионной части путем замещения фтора кислородом или по схеме  $2Ca \rightarrow NaY$ .

Таким образом, при вхождении, вернее, «допущении» во флюорит ионов с более низкой, чем у кальция валентностью, например натрия, серебра, что является энергетически невыгодным и ведет к неустойчивости решетки, недостающая валентность в катионной части может компенсироваться за счет одновременного замещения кальция трехвалентным катионом (Y или TR). Весьма интересно наличие Pb, Cu, Ag и Be. Первые три обычно встречаются в флюоритах, сопровождаемых ясно видимой свинцово-медной минерализацией. Однако отмечаются случаи (Покрово-Киреевское месторождение), когда при отсутствии значительной свинцово-медной минерализации содержание свинца и меди во флюоритах достигает 0,003—0,01% и серебра 0,001%.

Бериллий отмечается во флюорите обычно в количестве  $1 \cdot 10^{-4} \div \div 1 \cdot 10^{-3}\%$ , но в некоторых образцах флюорита Колорадо [13, 15] зафиксировано довольно высокое содержание этого элемента, достигающее 0,005—0,05%, а в отдельных образцах Приазовского флюорита — до 0,01%. Присутствие бериллия во флюорите, вероятно, связано с переносом его в газо-водных растворах в форме фторкомплексных соединений и не является изоморфным в узком смысле этого слова. Очень высокая устойчивость фторобериллатного комплексного аниона позволяет предполагать вхождение бериллия во флюорит благодаря фтору с образованием либо «аномальных смешанных кристаллов», либо в виде адсорбированной или интерстициальной примеси.

Очевидно, это же положение справедливо и по отношению к алюминию, легко образующему «криолитный» комплексный анион  $AlF_6^{3-}$ . По величине своего ионного радиуса  $Al^{3+}$  (0,57 Å) резко отличается от величины ионного радиуса  $Ca^{2+}$  (1,06 Å), с которым он изоморфных смесей, как правило, не образует.

Для сопоставления может быть приведен изучаемый нами бледно-фиолетовый флюорит из Калиса в Киргизии, где он в гидротермально-измененной породе встречается с кальцитом, пиритом, кварцем, хлоритом, эпидотом и другими минералами. По данным спектрального анализа Е. Д. Потниковой, кроме главных компонентов, этот флюорит (в убывающем порядке) содержит: Al — 0,03%; Si — 0,03%; Mg — 0,01%, Be — 0,001%; Mn — 0,001%; Fe — 0,001%; Ti —  $10^{-4}\%$  и Cu около  $10^{-5}\%$ . Редкие земли и стронций, столь характерные для флюоритов, в данном флюорите обычным спектральным анализом не обнаружены.

Содержание некоторых элементов во флюорите может быть довольно высоким. Иттрий и редкие земли в некоторых разновидностях флюорита содержатся в количествах, достигающих:  $Y_2O_3$  — 17%;  $TR_2O_3$  — 16%. Содержание стронция, который наряду с редкими землями и иттрием является наиболее обычной примесью для флюоритов различного генезиса, как гидротермального, так и осадочного, может достигать часто до 1% и более (до 3%), например содержание стронция во флюорите в Подчумчорра (Хибины)<sup>1</sup>. Присутствие значительных количеств некоторых

<sup>1</sup> Кроме стронция, в этом темно-фиолетовом флюорите содержатся 0,1% Р; 0,03% Fe и Si; 0,01% Mn, Mg, Al; 0,006% Y; 0,0001% Be и Ti; спектр флюоресценции отвечает европиевому максимуму.

элементов-примесей во флюорите, ионные радиусы которых отличаются от радиусов иона кальция, может привести к увеличению или уменьшению параметров кристаллической решетки.

За счет разницы между радиусами ионов замещаемого кальция — 1,06 Å и замещающего стронция — 1,27 Å может наблюдаться искажение структуры кристаллической решетки флюорита. По данным Стейна [18], флюорит из месторождения Лифонтейн (Южно-Африканский Союз), содержащий стронция до 1,34%, имеет увеличенные параметры элементарной ячейки  $a = 5,4684-5,4686$  Å против 5,4627 Å у синтетического флюорита. Аналогичное явление можно наблюдать и для флюоритов Покрово-Киреевского месторождения, где увеличение параметров элементарной ячейки до 5,456 — 5,475 Å отмечается в разностях с довольно высоким содержанием стронция, до 0,3%, и бария  $>0,01\%$  (ионный радиус 1,43 Å).

Присутствие значительных количеств во флюорите некоторых элементов-примесей может привести к изменению и других свойств минерала, в частности, к изменению величины показателя светопреломления. Аллен [13] отмечает аномально-высокие показатели преломления у флюоритов, содержащих 0,005—0,05% европия ( $n = 1,4344-1,4346$ ), 0,1% бария и стронция ( $n = 1,4346$ ) или повышенные количества железа, марганца, редких земель.

В образовании изоморфных смесей действуют две противоположные тенденции. Первая, лежащая в основе явления изоморфизма, обусловлена свойством веществ переходить в раствор в данном случае с образованием твердых растворов. Вторая тенденция, препятствующая этому явлению, обусловлена различием в размерах взаимозамещаемых ионов, различием в их валентностях и поляризационных свойствах и различием в характере химической связи. Чем сильнее воздействие этой второй тенденции, тем меньше «растворимость» в образовании твердых растворов, тем ограниченнее область изоморфной смесимости.

Противодействие этой второй тенденции в значительной степени нейтрализуется повышением температуры.

Можно без преувеличения сказать, что для большинства веществ изоморфная смесимость с повышением температуры возрастает (исключением являются кадмий в цинковых обманках, рений в молибденитах, по-видимому, тантал в титаноциобатах, теллур в некоторых сульфидах и некоторые другие). Напротив, понижение температуры приводит к распаду твердых растворов, проявляющемуся в образовании характерных структур распада твердых растворов, наблюдаемых под микроскопом для  $Fe_2O_3 - FeTiO_3$ , в образовании эмульсионной вкрапленности халькопирита в сфалерите или станнина в халькопирите и т. д. Объективными проявлениями этой второй тенденции являются увеличение параметров кристаллической решетки, появление аномальных окрасок, возникновение в кристаллической решетке таких дефектов, как образование вакантных мест в решетке и т. д.

Как известно, образование флюорита происходит в различных генетических условиях, на очень большом температурном интервале, что весьма существенно сказывается на наличии тех или иных примесей во флюорите и их количественном соотношении.

Установлено, что высокотемпературные флюориты ранних генераций содержат больше примесей в качественном и в количественном отношении по сравнению с низкотемпературными разностями. Несомненно, в первую очередь присутствие тех или иных элементов во флюорите и их содержание зависят от наличия в концентрации этих элементов в исходном растворе или расплаве.

Поэтому сравнение флюоритов для выяснения зависимости их состава от физико-химических условий образования можно проводить в пределах

месторождений, связанных с близкими по составу интрузивными породами, или же, что еще точнее, при сравнении флюоритов разных генераций одного и того же района или месторождения.

Брей [15] на примере месторождения Джеймстаун (Колорадо), генетически связанного с третичными кварц-монцит-порфирами, отмечает, что тонкозернистые флюориты брекчированной зоны, являющиеся наиболее ранними по времени образования, содержат больше примесей и в качественном и количественном отношении по сравнению с флюоритом более молодых пирит-золотоносных жил этого же месторождения.

Если во флюоритах брекчированной зоны обнаружено 19 элементов-примесей (Sr, Ba, Fe, La, Al, Y, Si и др.), то флюориты золотоносных жил содержат только 9 элементов, причем относительное содержание их довольно резко уменьшается.

Среднетемпературный флюорит одного из месторождений Казахстана, связанного с биотитовыми граносиенитами, по данным И. В. Сорокина, Р. Л. Баринского, содержит стронция, иттрия, неодима около 0,1%; в низкотемпературных флюоритах в Приазовье, связанных с интрузией нефелиновых сиенитов, содержание стронция и иттрия колеблется в пределах 0,01—0,03%, причем более высокотемпературный флюорит и в этом случае содержит стронция и редких земель больше.

Исходя из данных Стейна [18], можно сделать следующие выводы:

- 1) флюориты, связанные с гранитами, помимо магния, железа, алюминия, кремния, часто содержат бериллий, редкие земли, свинец, марганец, стронций и, что удивительно, довольно часто сурьму;
- 2) флюориты (темноокрашенные), связанные с нефелиновыми сиенитами, содержат резко повышенное количество стронция, редких земель, марганца; содержат натрий и иногда фосфор, но не содержат бериллия, свинца и сурьмы. Другие авторы в таких флюоритах отмечают присутствие иногда тория и редко урана;
- 3) флюориты, связанные с доломитами, обычно светлоокрашенные, относительно бедные примесями, отличаются наибольшими содержаниями стронция, магния, марганца, меди и не содержат натрия, редких земель (редкие земли в флюоритах Покрово-Киреевского месторождения хотя и в низких концентрациях, но содержатся), а также свинца и фосфора.

И. П. Алимарин и Р. Е. Арест-Якубович [2], опубликовавшие результаты своих анализов примесей в различно окрашенных флюоритах Аурахматского и Абагайтуйского месторождений, отмечают повсеместное присутствие в них стронция, бериллия, алюминия, железа, натрия, а в отдельных образцах лития, меди и серы.

Этот комплекс элементов характерен для гидротермальных месторождений флюорита — он является почти одним и тем же, хотя одно месторождение находится в Казахстане, а другое — в Забайкалье.

Содержание тех или иных элементов во флюоритах (редких земель, иттрия, щелочей и др.) может служить признаком связи флюоритов с определенными комплексами пород. Так, при изучении распределения этих элементов во флюоритах, генетически связанных со щелочными и кислыми породами, отчетливо наблюдается следующая закономерность. Во флюоритах, генетически связанных со щелочными породами, преобладают цериевые земли над иттриевыми; например, во флюоритах Покрово-Киреевского месторождения (Приазовье), приуроченного к щелочным породам, соотношение  $\Sigma Y : \Sigma Ce$  в среднем составляет 0,5, с максимумами, приходящимися на церий, лантан, неодим.

Флюориты же, связанные с кислыми породами, содержат большее количество иттриевых земель. В прожилковых флюоритах из Екатерининского и Каменноугольского гранитных массивов (Приазовье) резко преобладают иттрий и иттриевые земли ( $\Sigma Y : \Sigma Ce$  достигает 5,2—5,5).

И в заключение хочется напомнить о том, что одними из первых спектральных анализов флюоритов на содержание в них примесей были спектральные анализы флюорита из Кличкинского рудника, выполненные в 1910 г. [3] Владимиром Ивановичем Вернадским.

*Всесоюзный научно-исследовательский институт  
минерального сырья*

### Л и т е р а т у р а

1. Абрамов Ф. И., Русанов А. К. Спектроскопическое исследование цинковых обманок на германий, индий, кадмий и галлий. (ВИМС). М., 1939, вып. 141.
2. Алмари И. П., Арест-Якубович Р. Е. О содержании рассеянных элементов в некоторых плавиковых шпатах СССР.— Бюлл. Моск. об-ва испыт. природы, отд. геол., 1934, 12 (4).
3. Вернадский В. И. Заметки о распространении химических элементов в земной коре.— Изв. Акад. наук, 1910, 4.
4. Вернадский В. И. Парагенезис химических элементов в земной коре.— Труды XII съезда естествоиспытателей. Москва, 1909 (также в «Истории минералов земной коры», т. I, 1925 и в «Очерках геохимии», 1934).
5. Иванецкий Т. В., Гварамадзе И. Д. К вопросу содержания и распространения некоторых рассеянных элементов в главнейших сульфидах свинцово-цинковых и полиметаллических месторождений Грузии.— Геохимия, 1960, № 2.
6. Куллеруд Г. Сульфидные системы как геологические термометры.— В сб.: «Геохимические исследования». Изд-во иностр. лит-ры, 1961.
7. Лазаренко Е. К. Цинковые обманки колчеданных залежей Среднего Урала.— Ученые записки Львовского ун-та, серия геол., 1955, 35, вып. 8.
8. Ферсман А. Е. Пегматиты. Т. I. Гранитные пегматиты. Л. Изд-во АН СССР, 1931.
9. Щербина В. В. Геохимия. М.— Л. Изд-во АН СССР, 1939.
10. Щербина В. В. Особенности геохимии скандия и типы его месторождений. Госгеолтехиздат, 1960.
11. Щербина В. В., Амирасланов А. А. Поведение редких и рассеянных элементов в комплексных рудах СССР. Труды XVII сессии Междунар. геол. конгр. 1940, 5.
12. Ясинская А. А. Об окраске цинковой обманки — Минер. сб. Львовск. геол. об-ва, 1955, № 9.
13. Allen R. D. Variation in the chemical and physical properties of fluorite.— Amer. Mineralogist, 1952, 37.
14. Borchert H. Über Entmischungen in System Cu-Fe-S und ihre Bedeutung als «Geologische Thermometer» — Chem. Erde, 1934, 9.
15. Grauw J. M. Mineralogy of chemical elements in fluorite from Jamestown, Colorado.— Amer. Mineralogist, 1942, N 11.
16. Kunitz W. Die Mischungsreihen in der Turmalin-Gruppe und die genetischen Beziehungen zwischen Turmalinen und Glimmern.— Chem. der Erde, 1929, 4, № 2.
17. Ramdohr P. Die Beziehungen von Fe-Ti-Erzen aus magmatischen Gesteinen.— Bull. Comm. geol. Finland, 1956, N 173.
18. Steyn J. G. D. Spectrographie and X-ray data on some fluorite from the Transvaal.— Mineral. Mag., 1954, 30, N 224.

*И. И. Абрамович, Е. Б. Высокоостровская*

**ТИТАН В МАГМАТИЧЕСКИХ ФОРМАЦИЯХ  
АЛТАЕ-САЯНСКОЙ СКЛАДЧАТОЙ ОБЛАСТИ**

Основные черты геохимии титана в магматическом процессе известны из работ В. М. Гольдшмидта, А. Е. Ферсмана, Хевеши, Фогта, Уэджера, Нокколдса, В. В. Щербины, Е. Б. Знаменского и других исследователей. Однако многие геохимические особенности распределения титана в изверженных породах установлены в результате изучения лишь отдельных интрузивных массивов или серий пород, некоторые закономерности выявлены на основе ограниченного количества аналитических данных и по этой причине нуждаются в уточнении.

К числу недостаточно изученных относятся вопросы о кларке титана в породах ультраосновного состава, о различиях в содержании титана в эффузивных и интрузивных породах, о характере распределения титана в магматических сериях пород — производных различных исходных магм и некоторые другие. Им в настоящем сообщении уделено главное внимание.

Практическое значение изучения особенностей распределения титана в магматических сериях заключается в возможности оценки титаноносности этих пород. Содержание титана наряду с другими петрохимическими параметрами пород может быть использовано также для выявления перспектив обнаружения месторождений других элементов группы железа, в частности никеля и хрома. Кроме того, эти данные оказываются полезными при решении некоторых петрогенетических вопросов, таких как выяснение характера родоначальной магмы и уточнения особенностей ее дифференциации, корреляция интрузивных массивов и некоторых других.

Настоящая сводка основана более чем на 1200 химических анализах разновозрастных магматических пород Алтае-Саянской складчатой области, содержащихся в работах И. К. Баженова, М. С. Баклакова, В. В. Богацкого, Г. М. Владимирского, Е. Б. Высокоостровской, В. Н. Гурияновой, А. Л. Додина, Е. П. Зайченко, Т. Н. Ивановой, Г. Б. Кочкина, В. А. Кузнецова, Ю. А. Кузнецова, А. П. Лебедева, И. В. Лучицкого, В. М. Немцовича, Д. М. Орлова, Г. В. Пинуса, В. Г. Полякова и многих других геологов. Каждый из регионов, входящих в состав области, охарактеризован анализами приблизительно с одинаковой степенью детальности.

Регион	Количество анализов	Регион	Количество анализов
Горный Алтай . . . . .	330	Минусинская котловина . . .	82
Тува . . . . .	237	Западный Саян . . . . .	212
Кузнецкий Алатау . . . . .	219	Восточный Саян <sup>1</sup> . . . . .	132

<sup>1</sup> Анализы относятся к породам западной собственно каледонской части Восточного Саяна, входящей в состав Алтае-Саянской складчатой области.

При систематизации химических анализов все породы в зависимости от общего количества кремнекислоты в них, согласно классификации [6], были объединены в шесть групп: ультраосновные, основные, средние, умеренно кислые, кислые и ультракислые. Анализы оруденелых пород не учитывались.

Близкий к нормальному закону характер распределения титана в однотипных породах позволил при осреднении результатов вычислять среднее арифметическое значение.

## 1. КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МАГМАТИЧЕСКИХ ФОРМАЦИЙ АЛТАЕ-САЯНСКОЙ СКЛАДЧАТОЙ ОБЛАСТИ

Характеристике магматизма Алтае-Саянской области и отдельных ее частей посвящена обширная литература. Несмотря на это, многие вопросы в связи с недостаточной геологической изученностью территории остаются дискуссионными. Тем не менее общая схема развития магматизма области, объем и содержание последовательных магматических формаций представляются в достаточной мере установленными.

В нижнем—среднем кембрии на большей части территории, в связи с начавшимся активным развитием геосинклинали, накапливались обильные продукты подводных вулканических излияний преимущественно базальтовой магмы — порфиритовая и спилито-кератофировая формации.

Интрузивная деятельность этого периода проявилась в образовании небольших по размерам тел дунитов, перидотитов, пироксенитов и габброидов, объединяемых Г. В. Пинусом и В. А. Кузнецовым [16] в гипербазитовую формацию. Авторы, вслед за названными исследователями, считают кембрийские гипербазиты продуктами кристаллизации глубоинной перидотитовой магмы.

В салаирскую фазу тектогенеза, начавшуюся в среднем кембрии, формировались батолитоподобные синорогенные массивы габбро-плагиогранитной формации. Согласно последним исследованиям Г. В. Пинуса [15], породы этой формации следует рассматривать в качестве производных гибридизированной базальтовой магмы. Среди пород формации преобладают богатые кварцем плагиограниты и тоналиты, а в краевых частях массивов — гранодиориты, кварцевые диориты и диориты. Менее распространены габброиды ранних фаз внедрения.

В конце среднего — начале верхнего кембрия в Кузнецком Алатау и Восточном Саяне, а в Западном Саяне, Туве и Горном Алтае несколько позднее (после накопления флишеподобных толщ  $S_3 - O_1$ ) формировались крупные гранитные интрузии, производные кислой гранитной магмы. Для этой формации типичны сложные многофазные интрузивы, становление которых протекало в условиях средних глубин. В составе формации преобладают нормальные биотитовые, двуслюдяные граниты и гранодиориты.

Интенсивный девонский магматизм в Алтае-Саянской области проявился как в эффузивной, так и в интрузивной фациях.

В нижнем—среднем девоне в отдельных прогибах, имевших характер межгорных впадин, происходили наземные излияния лав трахибазальтового и андезит-дацитового состава. Соответствующая формация, в отличие от вулканогенных формаций кембрия, характеризуется присутствием наряду с породами нормального ряда пород повышенной щелочности с переменным преобладанием натриевой и калиевой составляющих.

С андезит-дацитовой формацией пространственно и генетически связаны многочисленные гипабиссальные пестрые по составу и небольшие по размерам интрузивные тела. В связи с недостаточной изученностью они объединены в габбро-диорит-сиенитовую группу формаций. Дальней-

иные исследования, вероятно, позволят подразделить ее на отдельные формационные типы: габбро-перидотитовый, габбро-сиенитовый, габбро-анортотитовый и др. В разных регионах Алтае-Саянской области перечисленные типы пользуются различным распространением. Так, например, в Горном Алтае среди пород девонского интрузивного комплекса преобладают габброиды, кварцевые диориты и гранодиориты, а в Туве также и сиениты. В Кузнецком Алатау и Восточном Саяне габброидам часто сопутствуют ультраосновные породы: широксениты, оливиниты и др. Вдоль западной окраины Восточного Саяна широко распространены нормальные, щелочные и нефелиновые сиениты и нордмаркиты, в Западном Саяне известны габбро-анортозиты. Во всех случаях это дифференциаты базальтовой магмы. Общей особенностью интрузивных комплексов, входящих в состав габбро-диорит-сиенитовой группы формаций, является их титаноносность.

Синхронно с интрузиями габбро-диорит-сиенитовой группы формаций преимущественно в пределах поднятий, окружающих межгорные впадины, в близповерхностных условиях происходило становление массивов, объединяемых в формацию гранитов малых глубин. Особенностью интрузивных комплексов этой формации является выдержанный однотипный видовой состав пород — существенно микроклиновые, часто порфирированные биотитовые и аляскитовые граниты, реже аплиты, гранит-порфиры и пегматиты.

На большей части территории Алтае-Саянской области этим в основном и заканчивается развитие магматизма. Лишь в Горном Алтае в позднедевонское время наблюдалось продолжение магматической деятельности. Здесь в наземных условиях происходило излияние лав преимущественно кислого состава риодито-дацитовый формации. Комагматичные эффузивам многочисленные гранитные массивы объединены в формацию гранитов малых глубин, характерные черты которой весьма близки гранитной субформации, по Ю. А. Кузнецову [10].

В мезо-кайнозойское время локально в условиях, типичных для молодой платформы, имели место проявления основного магматизма — силлы и дайки долеритов и диабазов трапповой формации.

## 2. ОБЩИЕ ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТИТАНА В МАГМАТИЧЕСКИХ ПОРОДАХ

Осредненные значения содержания титана в сериях пород, соответствующих магматическим комплексам и объединяющих их формациям, представлены в таблицах 1—10.

Анализ этих данных показывает, что близкие по составу породы разных магматических формаций характеризуются существенно различными средними содержаниями титана. Наибольшие различия присущи ультраосновным и основным разновидностям, меньшие — породам среднего состава; в кислых породах различия минимальны.

Наиболее высокие средние содержания установлены в ультраосновных и основных породах трапповой, порфиритовой, андезито-дацитовый и титаноносной габбро-диорит-сиенитовой группы формаций. В кембрийских гипербазитах, как справедливо впервые отметил Г. В. Пинус [14], содержание титана ничтожно мало. Повышенное содержание титана характерно для пород средней основности габбро-диорит-сиенитовой группы формаций. Среди кислых и ультракислых разновидностей пониженным содержанием титана выделяются породы гранитоидных формаций.

Общей особенностью распределения титана в магматических сериях является закономерное возрастание его количества при переходе от пород кислого состава к основным и ультраосновным разновидностям.

Таблица 1

## Содержание титана в породах порфиритовой и спилито-кератофировой формации

Тип пород	SiO <sub>2</sub> , %	Горный Алтай (19)	Кузнецкий Алатау (8)	Тува (30)	Западный Саян 37)	Алтае-Саянская область в целом (95)
Ультракислые	79	—	—	—	0,16 (1)	0,16 (1)
	78	—	—	—	—	—
	77	0,10 (2)	—	—	0,13 (1)	0,11 (3)
	76	0,05 (1)	—	—	0,12 (2)	0,10 (3)
						0,11 (7)
Кислые	75	0,09 (3)	—	0,20 (1)	0,18 (1)	0,13 (5)
	74	0,24 (1)	—	—	0,37 (1)	0,20 (2)
	73	—	—	—	0,32 (1)	0,32 (1)
	72	0,07 (1)	—	—	—	0,07 (1)
	71	—	—	—	0,21 (2)	0,21 (2)
	70	—	—	—	0,22 (2)	0,22 (2)
	69	—	—	0,14 (1)	—	0,14 (1)
	68	0,08 (3)	—	—	—	0,08 (3)
						0,16 (17)
Умеренно кислые	67	—	—	0,26 (2)	0,36 (1)	0,29 (3)
	66	—	—	—	—	—
	65	—	0,15 (1)	—	—	0,15 (1)
	64	—	—	—	—	—
	63	—	—	—	0,37 (1)	0,37 (1)
	62	—	—	—	—	—
						0,27 (5)
Средние	61	—	—	0,17 (2)	—	0,17 (2)
	60	—	—	—	—	—
	59	—	—	—	0,50 (1)	0,50 (1)
	58	—	—	—	—	—
	57	0,63 (1)	—	—	—	0,63 (1)
	56	—	0,45 (1)	—	0,44 (1)	0,45 (2)
						0,44 (6)
Основные	55	—	—	—	—	—
	54	0,68 (2)	—	0,95 (1)	0,42 (3)	0,59 (6)
	53	—	—	—	0,64 (1)	0,64 (1)
	52	0,21 (1)	0,76 (2)	—	0,75 (5)	0,68 (8)
	51	—	0,44 (1)	0,56 (4)	0,90 (1)	0,43 (6)
	50	0,27 (1)	—	0,67 (1)	0,52 (3)	0,50 (5)
	49	0,50 (2)	0,85 (1)	1,20 (1)	0,55 (4)	0,66 (8)
	48	0,50 (1)	0,26 (1)	0,72 (1)	0,50 (1)	0,50 (4)
	47	—	0,80 (1)	0,88 (11)	—	0,87 (12)
	46	—	—	1,38 (3)	0,66 (1)	1,20 (4)
	45	—	—	0,70 (2)	0,76 (2)	0,73 (4)
						0,72 (59)
Ультраосновные	44	—	—	—	—	—
	43	—	—	—	—	—
	42	—	—	—	—	—
	41	—	—	—	—	—
	40	—	—	—	—	—
	39	—	—	—	1,17 (1)	1,17 (1)
						1,17 (1)

\* В скобках приведено количество анализов, на основании которых выведено среднее; содержание титана приведено в процентах.

Таблица 2

## Содержание титана в породах гипербазитовой формации

Тип пород	SiO <sub>2</sub> , %	Тува, Западный Саян, актоврацкий комп- лекс (24)	Кузнецкий Алатау, саланский комплекс (14)	Алтае-Саянская область в целом (38)
Основные	54	0,01 (1)	—	0,01 (1)
	53	—	—	—
	52	—	—	—
	51	—	—	—
	50	0,01 (1)	—	0,01 (1)
	49	0,22 (2)	0,11 (1)	0,18 (3)
	48	—	0,07 (1)	0,07 (1)
	47	0,26 (1)	—	0,26 (1)
	46	—	—	—
	45	—	—	—
				0,10 (7)
Ультра- основные	44	—	—	—
	43	0,11 (2)	0,01 (2)	0,03 (4)
	42	—	—	—
	41	0,01 (2)	0,01 (1)	0,01 (3)
	40	0,01 (5)	0,05 (3)	0,02 (8)
	39	0,01 (6)	—	0,01 (6)
	38	0,01 (1)	0,03 (3)	0,02 (4)
	37	0,01 (1)	0,01 (2)	0,01 (3)
	36	0,01 (1)	0,03 (1)	0,02 (2)
	35	—	—	—
	34	—	—	—
33	0,01 (1)	—	0,01 (1)	
				0,01 (31)

Среднее содержание титана в крайних членах нормального ряда магматических пород отличается в 10 раз (0,08—0,68%), максимальное же различие в содержании элемента в породах, в соответствии с пределами колебаний от 0,01—4,0%<sup>1</sup>, превышает 400 раз.

Зависимость содержания титана от степени основности пород имеет место как в рамках отдельных магматических комплексов, так и формаций. При этом существенных различий между однотипными комплексами разных регионов не наблюдается.

Рассматриваемая зависимость несколько усложняется в многофазных интрузивных комплексах, где наблюдается закономерное уменьшение содержания титана в породах более молодых интрузивных фаз<sup>2</sup>. При этом оптимальные различия фиксируются в породах последовательных фаз и в том

<sup>1</sup> Верхний предел содержания титана в габброидах и ультраосновных породах указан условно, поскольку во многих случаях наблюдались постепенные переходы последних в рудные разности.

<sup>2</sup> Аналогичная закономерность выявлена Е. Б. Знаменским [8] при изучении Калбинского массива Юго-Западного Алтая.

Таблица 3

## Содержание титана в породах габбро-плагиогранитной формации

Тип пород	SiO <sub>2</sub> , %	Горный Алтай, сараконинский комплекс (37)	Кузнецкий Алтай, беркульский комплекс (22)	Тува, таннуольский комплекс (99)	Западный Саян, майнский комплекс (8)	Восточный Саян, ольховский комплекс (48)	Алтае-Саянская область в целом (214)
Ультракислые	78	0,03 (3)	—	0,10 (1)	—	—	0,05 (4)
	77	—	0,05 (1)	0,11 (2)	—	—	0,09 (3)
	76	0,04 (2)	—	0,13 (3)	—	0,07 (6)	0,08 (11)
} 0,07 (18)							
Кислые	75	—	—	—	0,14 (2)	0,07 (2)	0,10 (4)
	74	0,10 (1)	—	0,07 (4)	0,16 (2)	0,09 (6)	0,10 (13)
	73	0,15 (2)	0,13 (2)	0,12 (4)	0,14 (1)	0,19 (1)	0,14 (10)
	72	—	0,05 (1)	0,13 (2)	0,26 (1)	0,11 (1)	0,14 (5)
	71	—	0,05 (1)	0,25 (8)	—	—	0,23 (9)
	70	0,16 (1)	0,07 (1)	0,16 (4)	—	—	0,16 (6)
	69	0,33 (1)	0,12 (2)	0,23 (5)	—	0,18 (1)	0,21 (9)
	68	—	—	0,24 (4)	—	0,45 (1)	0,28 (5)
} 0,17 (61)							
Умеренно кислые	67	—	0,20 (2)	0,25 (16)	—	0,21 (4)	0,24 (22)
	66	0,20 (2)	—	0,31 (1)	—	0,30 (2)	0,26 (5)
	65	0,23 (3)	—	0,29 (4)	—	0,43 (3)	0,31 (10)
	64	0,25 (3)	—	0,46 (5)	0,32 (1)	0,35 (3)	0,37 (12)
	63	0,29 (1)	0,37 (1)	0,22 (2)	—	0,35 (6)	0,32 (10)
	62	—	0,26 (1)	—	0,01 (1)	—	0,13 (2)
} 0,27 (61)							
Средние	61	—	0,14 (1)	0,33 (2)	—	—	0,27 (3)
	60	0,41 (1)	—	0,32 (2)	—	—	0,35 (3)
	59	—	—	0,22 (1)	—	0,44 (2)	0,37 (3)
	58	0,35 (1)	—	0,49 (5)	—	—	0,47 (6)
	57	—	—	0,57 (1)	—	—	0,57 (1)
	56	0,54 (2)	0,66 (1)	0,52 (4)	—	0,74 (3)	0,60 (10)
} 0,44 (26)							
Основные	55	0,39 (2)	—	—	—	—	0,39 (2)
	54	0,30 (2)	0,73 (1)	—	—	—	0,44 (3)
	53	0,26 (2)	0,74 (2)	—	—	0,49 (1)	0,50 (5)
	52	0,32 (2)	—	0,42 (5)	—	—	0,39 (7)
	51	—	—	—	—	0,74 (1)	0,74 (1)
	50	—	—	—	—	—	—
	49	0,36 (1)	—	—	—	0,56 (1)	0,46 (2)
	48	0,39 (2)	—	0,46 (9)	—	—	0,45 (11)
	47	—	0,93 (1)	0,14 (2)	—	0,43 (2)	0,41 (5)
	46	—	0,72 (3)	—	—	—	0,72 (3)
45	—	0,55 (1)	0,17 (1)	—	0,64 (2)	0,50 (4)	
} 0,46 (43)							
Ультраосновные	44	0,48 (2)	—	—	—	—	0,48 (2)
	43	0,96 (1)	—	—	—	—	0,96 (1)
	42	—	—	—	—	—	—
	41	—	—	0,11 (2)	—	—	0,11 (2)
} 0,43 (5)							

## Содержание титана в породах формации гранитоидов средних глубин

Тип пород	SiO <sub>2</sub> , %	Тува, Горный Алтай, шпальский комплекс (12)	Кузнецкий Алатау, уленский комплекс (63)	Западный Саян, больше-порожский комплекс (19)	Восточный Саян, бел-лыкский комплекс (18)	Алтае-Саянская область в целом (112)
Ультра-кислые	79	—	0,02 (1)	—	—	0,02 (1)
	78	0,03 (1)	—	—	—	0,03 (1)
	77	0,05 (2)	—	—	—	0,05 (2)
	76	0,03 (1)	—	—	—	0,03 (1)
} 0,04 (5)						
Кислые	75	0,05 (1)	0,25 (2)	—	0,08 (2)	0,14 (5)
	74	0,09 (2)	0,07 (2)	—	0,17 (1)	0,10 (5)
	73	—	0,11 (2)	—	0,13 (1)	0,12 (3)
	72	—	0,13 (5)	0,22 (1)	0,09 (2)	0,13 (8)
Кислые	71	—	0,18 (4)	0,23 (2)	0,16 (1)	0,19 (7)
	70	—	0,10 (5)	—	—	0,10 (5)
	69	0,31 (1)	0,21 (1)	0,24 (2)	—	0,25 (4)
	68	0,18 (1)	—	0,30 (2)	—	0,26 (3)
} 0,15 (40)						
Умерен-но кис-лые	67	—	0,33 (1)	0,25 (2)	0,39 (1)	0,30 (4)
	66	0,69 (1)	0,25 (2)	0,22 (2)	—	0,33 (5)
	65	—	0,27 (3)	0,47 (4)	—	0,38 (7)
	64	—	—	0,42 (1)	—	0,42 (1)
	63	—	0,26 (4)	—	—	0,26 (4)
	62	—	0,24 (1)	0,26 (1)	0,48 (2)	0,38 (4)
} 0,33 (25)						
Средние	61	0,51 (2)	0,35 (4)	—	—	0,40 (6)
	60	—	0,47 (1)	—	0,55 (1)	0,51 (2)
	59	—	0,40 (1)	—	—	0,40 (1)
	58	—	0,61 (1)	—	—	0,61 (1)
	57	—	0,38 (2)	—	—	0,38 (2)
	56	—	0,63 (1)	—	0,64 (3)	0,64 (4)
} 0,49 (16)						
Основ-ные	55	—	0,32 (4)	—	—	0,32 (4)
	54	—	0,42 (2)	0,50 (2)	0,63 (2)	0,52 (6)
	53	—	0,58 (1)	—	—	0,58 (1)
	52	—	0,46 (3)	—	—	0,46 (3)
	51	—	0,65 (3)	—	1,19 (1)	0,78 (4)
	50	—	0,62 (3)	—	—	0,62 (3)
	49	—	—	—	—	—
	48	—	—	—	—	—
	47	—	—	—	1,43 (1)	1,43 (1)
	46	—	—	—	—	—
	45	—	0,86 (3)	—	—	0,86 (3)
44	—	0,71 (1)	—	—	0,71 (1)	
} 0,70 (26)						

Таблица 5

## Содержание титана в породах андезито-дацитової формации

Тип пород	SiO <sub>2</sub> , %	Восточная часть Горного Алтая (46)	Тува (19)	Минусинские котловины (68)	Западный Саян (11)	Восточный Саян (53)	Алтае-Саянская область в целом (197)
Ультракислые	81	—	—	—	—	0,09 (1)	0,09 (1)
	80	—	—	—	—	—	—
	79	—	—	—	—	—	—
	78	—	0,12 (1)	—	—	—	0,12 (1)
	77	—	—	—	—	—	—
	76	0,04 (1)	0,08 (2)	0,27 (1)	—	0,15 (3)	0,13 (7)
} 0,12 (9)							
Кислые	75	0,05 (2)	—	—	—	0,10 (2)	0,08 (4)
	74	0,09 (3)	—	—	0,23 (2)	0,15 (1)	0,15 (6)
	73	0,12 (3)	—	—	0,10 (2)	0,22 (1)	0,13 (6)
	72	0,28 (4)	0,12 (1)	—	—	0,20 (3)	0,23 (8)
	71	—	—	—	—	0,34 (1)	0,34 (1)
	70	—	—	0,13 (1)	—	0,37 (3)	0,31 (4)
	69	0,32 (2)	—	0,33 (1)	—	0,30 (5)	0,31 (8)
	68	0,21 (2)	—	—	—	0,41 (5)	0,35 (7)
} 0,23 (44)							
Умеренно кислые	67	0,23 (1)	0,31 (1)	0,32 (2)	0,35 (1)	—	0,31 (5)
	66	0,27 (2)	0,70 (1)	—	—	0,46 (3)	0,44 (6)
	65	0,51 (1)	0,24 (1)	—	0,30 (1)	0,45 (2)	0,39 (5)
	64	0,47 (1)	—	0,42 (2)	—	0,47 (4)	0,46 (7)
	63	—	0,24 (1)	0,36 (2)	0,36 (2)	0,61 (1)	0,38 (6)
	62	—	—	0,43 (1)	0,37 (2)	0,16 (1)	0,33 (4)
} 0,38 (33)							
Средние	61	0,69 (1)	—	0,73 (1)	—	0,35 (2)	0,53 (4)
	60	—	—	0,19 (1)	—	0,48 (2)	0,38 (3)
	59	—	—	0,28 (4)	0,36 (1)	—	0,30 (5)
	58	—	—	—	—	0,57 (2)	0,57 (2)
	57	0,64 (2)	0,60 (1)	0,76 (3)	—	—	0,69 (6)
	56	0,65 (1)	—	0,69 (1)	—	0,89 (2)	0,78 (4)
} 0,54 (24)							
Основные	55	0,88 (3)	—	1,08 (1)	—	0,62 (1)	0,87 (5)
	54	0,88 (1)	—	—	—	—	0,88 (1)
	53	—	—	0,65 (7)	—	1,10 (2)	0,75 (9)
	52	—	—	0,78 (4)	—	0,75 (3)	0,77 (7)
	51	1,05 (1)	—	0,74 (2)	—	0,92 (1)	0,86 (4)
	50	0,96 (1)	0,77 (4)	0,81 (5)	—	—	0,81 (10)
	49	0,63 (2)	1,16 (2)	0,88 (3)	—	—	0,89 (7)
	48	0,89 (1)	1,14 (2)	1,02 (5)	—	0,82 (1)	1,01 (9)
	47	0,91 (4)	1,36 (1)	0,69 (8)	—	0,71 (1)	0,80 (1)
	46	0,90 (3)	1,50 (1)	0,81 (3)	—	—	0,95 (7)
	45	0,66 (2)	—	0,75 (3)	—	—	0,71 (5)
} 0,85 (78)							
Ультраосновные	44	0,54 (2)	—	0,96 (3)	—	—	0,79 (5)
	43	—	—	—	—	—	—
	42	—	—	0,77 (3)	—	—	—
	41	—	—	—	—	—	0,77 (3)
	40	—	—	0,36 (1)	—	—	0,36 (1)
} 0,65 (9)							

## Содержание титана в породах формации гранитов малых глубин

Тип пород	SiO <sub>2</sub> , %	Горный Алтай, горноалтайский комплекс (33)	Тува, сютхольский комплекс (54)	Западный Саян, джойский комплекс (84)	Алтае-Саянская область в целом (171)
Ультракислые	78	0,03 (2)	0,18 (1)	—	0,08 (3)
	77	0,04 (2)	0,10 (3)	0,07 (1)	0,08 (6)
	76	0,09 (5)	0,08 (7)	0,09 (5)	0,09 (15)
} 0,08 (24)					
Кислые	75	0,08 (11)	0,11 (7)	0,14 (4)	0,10 (22)
	74	0,11 (3)	0,14 (6)	0,11 (6)	0,12 (15)
	73	0,16 (4)	0,08 (6)	0,15 (11)	0,13 (21)
	72	0,19 (3)	0,20 (9)	0,19 (9)	0,19 (21)
	71	0,07 (2)	0,20 (4)	0,21 (8)	0,19 (14)
	70	0,27 (1)	0,22 (3)	0,26 (9)	0,25 (13)
	69	—	—	0,30 (7)	0,30 (7)
	68	—	0,13 (3)	0,29 (6)	0,24 (9)
} 0,17 (122)					
Умеренно кислые	67	—	0,30 (2)	0,32 (1)	0,31 (3)
	66	—	—	0,49 (2)	0,49 (2)
	65	—	0,58 (1)	0,36 (3)	0,42 (4)
	64	—	0,46 (1)	—	0,46 (1)
	63	—	—	0,40 (2)	0,40 (2)
	62	—	—	0,41 (1)	0,41 (1)
} 0,39 (13)					
Средние	61	—	—	0,53 (2)	0,53 (2)
	60	—	0,58 (1)	0,41 (1)	0,50 (2)
	59	—	—	0,75 (1)	0,75 (1)
	58	—	—	0,75 (1)	0,75 (1)
	57	—	—	—	—
	56	—	—	0,52 (1)	0,52 (1)
} 0,61 (7)					
Основные	55	—	—	0,28 (1)	0,28 (1)
	54	—	—	0,55 (1)	0,55 (1)
	53	—	—	—	—
	52	—	—	0,63 (1)	0,63 (1)
	51	—	—	—	—
	50	—	—	0,30 (1)	0,30 (1)
	49	—	—	—	—
	48	—	—	—	—
	47	—	—	1,61 (1)	1,61 (1)
} 0,67 (5)					

Таблица 7

## Содержание титана в породах габбро-диорит-сиенитовой группы формаций

Тип пород	SiO <sub>2</sub> , %	Горный Алтай тускульский комплекс (23)	Тува, торгалыкский комплекс (17)	Кузнецкий Алатау, патынский комплекс (112)	Западный Саян, булганский комплекс (44)	Восточный Саян, лысанский комплекс (13)	Алтай-Саянская область в целом (206)
Кислые	76	—	—	0,04 (1)	—	—	0,04 (1)
	75	—	—	0,02 (2)	—	—	0,02 (2)
	74	—	—	0,10 (1)	—	—	0,10 (1)
	73	—	0,18 (1)	0,15 (3)	—	—	0,16 (4)
	72	0,10 (6)	0,20 (1)	0,12 (2)	0,24 (1)	—	0,13 (10)
	71	—	0,19 (4)	0,08 (2)	0,21 (1)	—	0,16 (7)
	70	0,25 (1)	0,14 (2)	0,18 (3)	—	—	0,18 (6)
	69	—	0,33 (1)	0,69 (1)	0,35 (1)	—	0,46 (3)
	68	—	—	0,33 (1)	—	—	0,33 (1)
} 0,16 (35)							
Умеренно кислые	67	0,52 (1)	0,18 (1)	0,35 (1)	—	0,25 (1)	0,32 (4)
	66	0,26 (1)	—	0,21 (2)	0,22 (1)	—	0,22 (4)
	65	0,24 (1)	—	0,24 (2)	—	—	0,24 (3)
	64	—	—	0,28 (4)	—	—	0,28 (4)
	63	0,46 (2)	—	0,40 (2)	—	—	0,43 (4)
	62	—	0,42 (1)	0,13 (1)	0,34 (1)	—	0,30 (3)
} 0,30 (22)							
Средние	61	—	4,03 (1)	0,34 (1)	—	—	2,18 (2)
	60	—	—	0,43 (11)	—	—	0,43 (11)
	59	—	—	0,47 (2)	—	—	0,47 (2)
	58	0,47 (1)	0,77 (1)	0,63 (2)	0,36 (1)	—	0,57 (5)
	57	0,47 (2)	1,15 (1)	0,47 (6)	0,54 (1)	—	0,55 (10)
	56	0,84 (4)	—	0,74 (3)	—	—	0,80 (7)
} 0,83 (37)							
Основные	55	—	—	—	—	—	—
	54	—	0,96 (1)	0,54 (12)	1,45 (1)	—	0,64 (14)
	53	—	1,65 (1)	0,81 (1)	0,60 (1)	—	1,02 (3)
	52	2,07 (1)	—	0,47 (5)	0,81 (2)	0,54 (3)	0,66 (11)
	51	—	—	0,70 (1)	0,02 (1)	1,23 (1)	0,65 (3)
	50	—	—	0,85 (5)	0,85 (6)	—	0,85 (11)
	49	—	—	0,41 (5)	0,23 (2)	0,52 (1)	0,38 (8)
	48	1,20 (1)	0,94 (1)	0,56 (10)	0,48 (4)	1,15 (3)	0,68 (19)
	47	1,41 (1)	—	0,33 (4)	0,85 (2)	1,23 (1)	0,71 (8)
	46	—	—	—	0,22 (2)	1,67 (1)	0,70 (3)
	45	—	—	0,95 (3)	—	—	0,95 (3)
} 0,74 (83)							
Ультраосновные	44	—	—	0,88 (9)	1,17 (5)	—	0,98 (14)
	43	—	—	1,31 (2)	—	—	1,31 (2)
	42	—	—	0,56 (2)	1,80 (2)	—	1,18 (4)
	41	2,90 (1)	—	—	0,10 (1)	—	1,50 (2)
	40	—	—	—	—	0,64 (1)	0,64 (1)
	39	—	—	—	0,24 (2)	—	0,24 (2)
	38	—	—	—	0,09 (1)	—	0,09 (1)
	37	—	—	—	0,75 (2)	0,51 (1)	0,67 (3)
} 0,89 (29)							

Таблица 8

## Содержание титана в породах риолито-дацитової формации Горного Алтая

Тип пород	SiO <sub>2</sub> , %	Субвулканические (30)	Эффузивные (14)	
Ультракислые	77	0,08 (5)	— } 0,04 (1)	
	76	0,07 (3)		0,04 (1)
Кислые	75	0,09 (2)	0,08 (3) } 0,09 (9)	
	74	0,11 (3)		0,05 (1)
	73	0,14 (4)		0,09 (2)
	72	0,16 (2)		0,11 (2)
	71	0,17 (4)		—
	70	0,19 (3)		—
	69	—		0,20 (1)
	68	0,27 (2)		—
Умеренно кислые	67	0,30 (1)	— } 0,23 (3)	
	66	0,23 (1)		0,23 (2)
	65	—		0,24 (1)
	64	—		—
	63	—		—
	62	—		—
Средние	61	—	— } 0,65 (1)	
	60	—		—
	59	—		—
	58	—		—
	57	—		—
	56	—		0,65 (1)

Таблица 9

## Содержание титана в породах таштузекского интрузивного комплекса Горного Алтая (формация гранитов малых глубин)

Тип пород	SiO <sub>2</sub> , %	I интрузивная фаза	II интрузивная фаза	III интрузивная фаза		
Ультракислые	77	—	0,04 (4) } 0,05 (10)	0,02 (4) } 0,03 (9)		
	76	—			0,06 (6)	0,03 (5)
Кислые	75	—	0,07 (4) } 0,18 (77)	0,05 (6) } 0,04 (13)		
	74	—			0,17 (8)	0,06 (2)
	73	—			0,16 (16)	0,04 (4)
	72	—			0,17 (9)	—
	71	—			0,21 (17)	0,04 (1)
	70	—			0,18 (6)	—
	69	—			0,23 (14)	—
	68	—			0,25 (3)	—

Таблица 9 (окончание)

Тип пород	SiO <sub>2</sub> , %	I интрузивная фаза	II интрузивная фаза	III интрузивная фаза
Умеренно кислые	67	0,42 (2)	0,18 (2)	—
	66	—	0,12 (2)	—
	65	0,25 (2)	—	—
	64	—	—	—
	63	—	—	—
	62	—	—	—
		0,33 (4)	0,15 (4)	
Средние	61	—	—	—
	60	—	—	—
	59	—	—	—
	58	—	—	—
	57	0,91 (1)	—	—
	56	—	—	—
		0,91 (1)		
Основные	55	—	—	—
	54	1,14 (1)	—	—
	53	0,65 (1)	—	—
	52	—	—	—
	51	—	—	—
	50	0,90 (1)	—	—
		0,87 (3)		

Таблица 10

## Содержание титана в породах трапповой формации Минусинских котловин

Тип пород	Ультраосновные					Основные		
	40	41	42	43	44	45	46	47
SiO <sub>2</sub> , %	40	41	42	43	44	45	46	47
Титан (14 анализов)	1,31 (1)	—	1,51 (1)	1,46 (2)	1,62 (2)	1,38 (2)	2,20 (1)	1,05 (5)
Среднее по типам пород	1,49 (6)					1,27 (8)		

случае, когда последние близки или тождественны по содержанию кремнекислоты (рис. 1). Особо низким содержанием титана отличаются кислые жильные дериваты гранитоидных интрузий (микрогранит-порфиры, гранит-порфиры, аплиты).

Обратная корреляционная зависимость между содержанием титана и кремнекислоты в породах не устанавливается в серии пород гипербазитовой формации. Другим исключением является габбро-диорит-сиенитовая группа формаций, в породах которой содержание титана подвержено значительным колебаниям. В достаточной мере строгая корреляция между

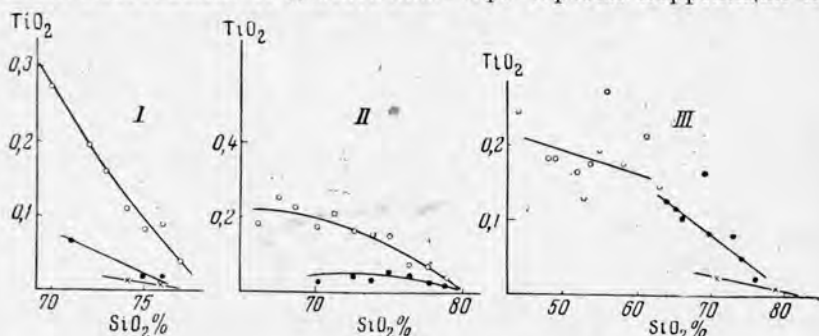


Рис. 1. Титан в породах последовательных интрузивных фаз некоторых магматических комплексов Горного Алтая:

I — горноалтайского, II — ташгузского, III — саракоштинского  
Анализы пород: ○ — первой, ● — второй и × — третьей интрузивной фазы.

рассматриваемыми компонентами наблюдается здесь лишь в интервале 53—75%  $\text{SiO}_2$ . При переходе к более основным разновидностям, содержащим менее 53%  $\text{SiO}_2$ , распределение титана становится более сложным. В отличие от других магматических серий, характеризуемых одной кривой, в данном случае точки результатов анализов образуют сложную фигуру, отчетливо распадающуюся на три ветви (рис. 2). Левая нисходящая ветвь соответствует главным образом оливинитам, дунитам и перидотитам, т. е. наиболее богатым железо-магнезиальными минералами породам самых ранних магматических сегрегаций. Отличаясь в целом заметно пониженным количеством титана (0,1—0,5%), они все же в десятки раз превосходят в этом отношении аналогичные породы гипербазитовой формации.

Левая восходящая ветвь отвечает породам, возникшим при кристаллизации остаточных магм. Это в основном пироксениты, горнблендиты и габброиды, часто имеющие пегматоидный облик и дающие переходы в рудные разности. Содержание титана в них достигает максимальных значений.

Правая ветвь кривой отвечает средним, кислым и щелочным породам — существенно более поздним дифференциатам базальтовой магмы.

Низкое содержание титана в ранних богатых оливином породах и обогащение им последующих продуктов кристаллизационной дифференциации установлено Уэджером и Митчеллом для Скаергардской интрузии в Восточной Гренландии [3], а совсем недавно Д. М. Орловым для Булкнско-го массива Западного Саяна (устное сообщение).

Такой характер поведения титана, по-видимому, достаточно типичен при дифференциации базальтовой магмы в близповерхностных условиях в процессе становления интрузива. Глубинная дифференциация в магматическом очаге, результаты которой мы видим в вулканогенных сериях пород, не приводит к существенному нарушению обратной корреляционной зависимости между содержанием титана и кремнекислоты в породе (см. рис. 2).

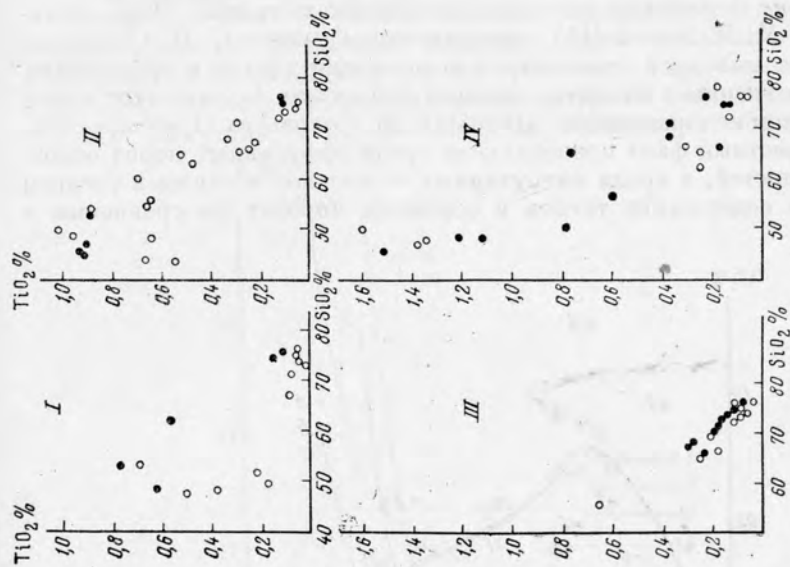


Рис. 3. Содержание титана в коматитических эффузивных и субвулканических породах

Вулканогенные породы Горного Алтая: I — среднекальциевые, II — среднещелочные, III — верхнещелочные. Вулканогенные породы Ту-ринской области: IV — нижне-среднещелочные. Анализы пород: ○ — первой и ● — второй интрузивной фазы.

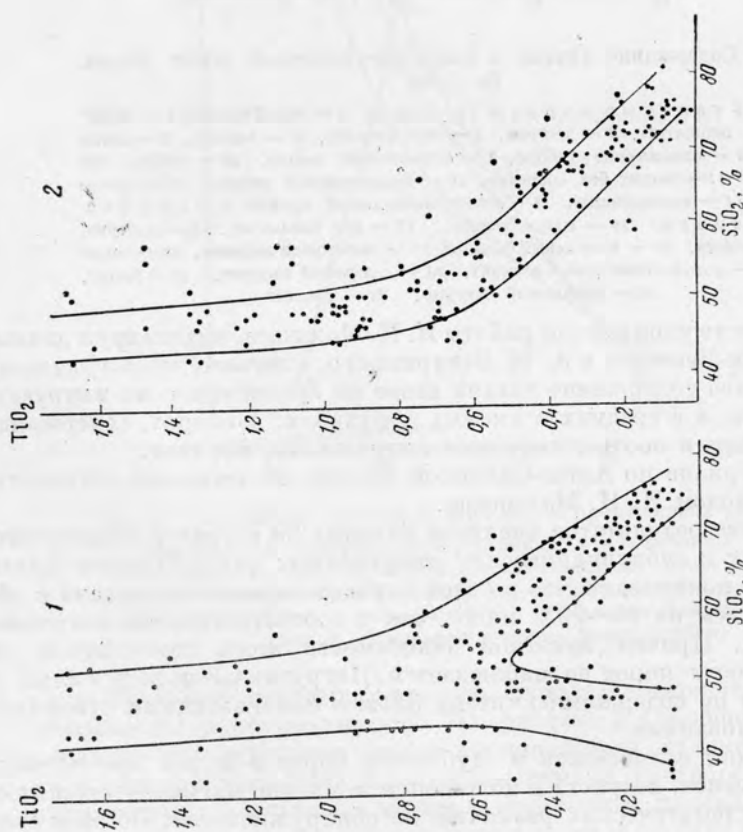


Рис. 2. Поведение титана при различных условиях дифференциации базальтовой магмы:

1 — дифференциация в интрузивной камере на умеренных глубинах (габбро-диоритовая группа формаций); 2 — глубинная дифференциация в магматическом очаге (андезито-дацитовая формация)

### 3. ТИТАН В ЭФФУЗИВНЫХ И ИНТРУЗИВНЫХ ПОРОДАХ

Сравнительному изучению распределения титана в эффузивных и интрузивных породах ранее не уделялось достаточно внимания. Относительно недавно И. И. Малышев [11], интерпретируя данные С. П. Соловьева [18], пришел к выводу о повышенном содержании титана в эффузивных породах по сравнению с их интрузивными аналогами. Однако этот вывод основан на явном недоразумении. Данные С. П. Соловьева отражают только хорошо известный факт преобладания среди эффузивных пород основных разновидностей, а среди интрузивных — кислых, а также в среднем более высокое содержание титана в основных породах по сравнению с кислыми.

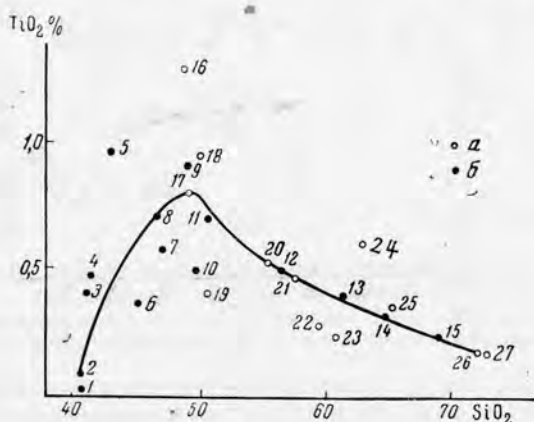


Рис. 4. Содержание титана в известково-щелочной серии пород, по Дэли

*а.* Интрузивные породы: 1 — дунит, 2 — гарцбургит, 3 — амфиболовый перидотит, 4 — пикрит, 5 — горнблендит, 6 — верлит, 7 — диалагит, 8 — оливинное габбро, 9 — оливинный морит, 10 — габбро без оливина, 11 — норит без оливина, 12 — бескварцевый диорит; 13 — гранодиорит, 14 — гранодиорит, 15 — щелочноземельный гранит. *б.* Эффузивные породы: 16 — плато-базальт, 17 — все базальты, 18 — долерит, 19 — мелафир, 20 — кварцевый базальт, 21 — авгитовый андезит, 22 — андезит, 23 — роговообманковый андезит, 24 — слюдяной андезит, 25 — дацит, 26 — кварцевый порфир, 27 — риолит

В другом месте упомянутой работы И. И. Малышев, анализируя данные Ф. Ю. Левинсон-Лессинга и А. Н. Заварицкого, отмечает, что в эффузивах основного состава содержание титана выше по сравнению с их интрузивными аналогами, а в средних и кислых эффузивах, наоборот, содержание титана ниже, чем в соответствующих интрузивных породах.

Анализ материала по Алтае-Саянской области не позволяет согласиться и с этим выводом И. И. Малышева.

Сопоставление результатов анализов близких по возрасту комагматичных эффузивных и субвулканических интрузивных пород Горного Алтая и Тувы (рис. 3) показывает, что во всех случаях содержание титана в эффузивах в среднем на 10—20% ниже, чем в соответствующих интрузивных разностях. Причем заметной зависимости этого соотношения от степени основности пород не наблюдается. Интрузивные породы малых и средних глубин по содержанию титана близки комагматичным субвулканическим образованиям.

При сравнении излившихся и глубинных пород в целом вне зависимости от их генезиса, возраста и положения в тектоно-магматическом цикле заметных систематических различий не обнаруживается. Об этом свидетельствуют материалы, представленные в таблице 11, а также данные Дэли (рис. 4) и других исследователей.

#### 4. ТИТАН В ПОРОДАХ — ПРОИЗВОДНЫХ РАЗЛИЧНЫХ МАГМ

Некоторые особенности распределения титана в породах могут быть объяснены только с учетом состава родоначальной магмы. Сравнение дифференциатов различных исходных магм показало, что однотипные магматические комплексы разных регионов Алтае-Саянской складчатой области характеризуются сходными цифрами содержания титана в породах. Напротив, в гетерогенных магматических образованиях, в том

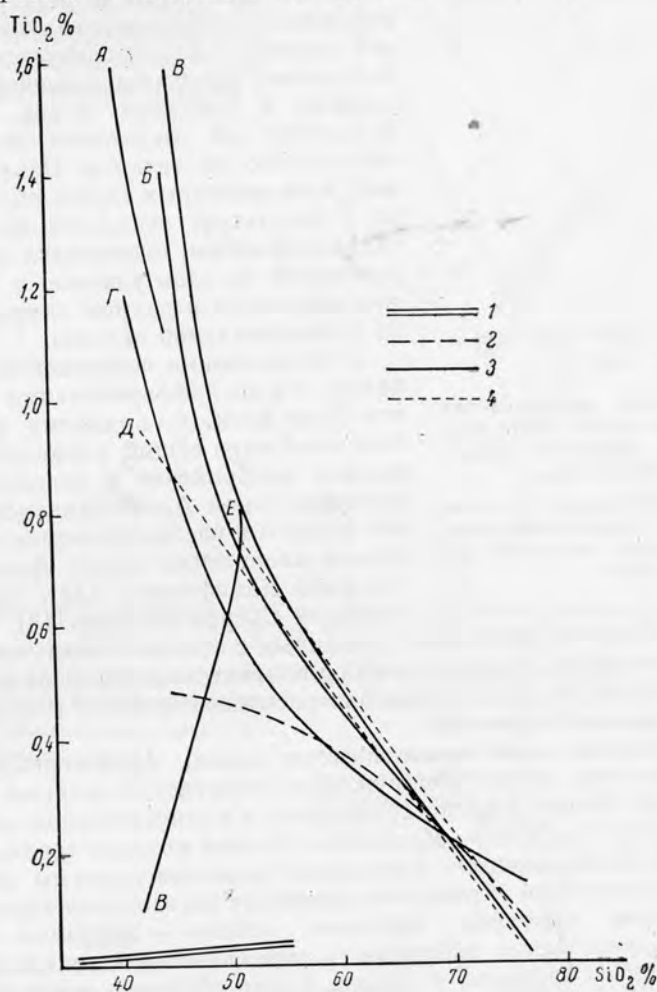


Рис. 5. Содержание титана в породах — производных различных магм: 1 — перidotитовой (гипербазитовая формация); 2 — базальтовой (А — трашповая, Б — андезит-дацитовая, В — габбро-диорит-сиенитовая группа, Г — порфирировая и спилитово-кератофировая формация); 3 — гибридной базальтовой (габбро-плаггиогранитная формация); 4 — гранитной (Д — формация гранитоидов средних глубин, Е — формация гранитов малых глубин)

числе близкого петрографического состава, содержание титана иногда оказывается резко различным. На рисунке 5 в обобщенном виде показан характер распределения титана в сериях пород различных родоначальных магм. Из рисунка следует, что основные и ультраосновные породы — производные базальтовой магмы — отличаются наиболее высоким содержанием титана; в аналогичных породах, являющихся продуктами дифференциации гранитоидной и гибридизированной базальтовой магмы, процент

титана заметно ниже; минимальное количество титана свойственно породам глубинной перидотитовой магмы. В умеренно кислых, кислых и ультракислых породах вне зависимости от их генезиса такого рода различия практически не ощутимы.

Гетерогенные серии пород отличаются также по характеру кривых корреляционной зависимости между содержанием титана и кремнекислоты в породах. Для производных гранитоидной магмы эта зависимость близка к линейной. Габбро-плагногранитная серия — результат дифференциации гибридизированной базальтовой магмы — характеризуется кривой, постепенно выполаживающейся в области средних и основных пород, что свидетельствует об отсутствии тенденции к обогащению их титаном. Напротив, кривые вулканогенных серий, образовавшиеся в результате эволюции исходной базальтовой магмы, отличаются наибольшей крутизной на этом участке, т. е. указанная тенденция в данном случае проявлена в максимальной степени.

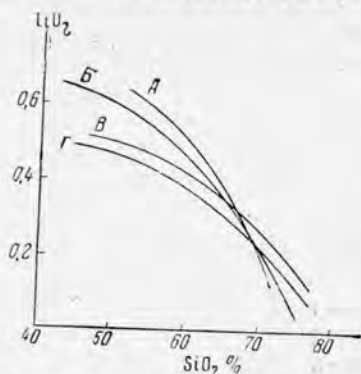


Рис. 6. Характер распределения титана в сериях пород габбро-плагногранитной формации некоторых районов мира:

А — Западной Шотландии, Б — рудного Алтая, В — Южной Калифорнии, Г — Алтае-Саянской складчатой области

другим вулканогенным сериям, связанным с очагами базальтовой магмы. Распределение титана в породах габбро-плагногранитной формации Алтае-Саянской складчатой области подобно распределению его в других сходных формациях мира (рис. 6).

Разновозрастные серии магматических пород, производных от типичных родоначальных магм, обнаруживая качественно сходный характер распределения титана, заметно отличаются в количественном отношении. При этом в наибольшей мере обогащены титаном молодые серии. Действительно, среди вулканогенных продуктов базальтовой магмы максимальное среднее содержание титана обнаруживают мезозойские траппы, меньшее — девонские эффузивы, наиболее низкое — эффузивы кембрия. Аналогичное соотношение наблюдается при сопоставлении гранитоидных формаций нижнего палеозоя и девона. Таким образом, в ходе эволюции магматизма каледонской геосинклинали в целом проявляется тенденция обогащения титаном более молодых изверженных пород.

Наиболее высоким содержанием титана характеризуются породы, формирование которых происходило в относительно «жесткой» среде, характерной для стадии молодой платформы. Магматические формации собственно геосинклинальной стадии развития содержат титан в заметно более низких количествах.

Рассмотренные выше особенности распределения титана в породах — производных различных магм — в дальнейшем по мере углубления петрологического изучения формаций, по-видимому, могут быть значительно уточнены. При этом, в частности, появится возможность в рамках девонской андезитово-дацитово-гранитной формации рассматривать как серии пород щелочно-земельного, так и субщелочного рядов. Предварительный анализ данных по району Минусинской котловины не позволяет наметить суще-

ственных различий в содержании титана в породах названных рядов (рис. 7).

К иному результату приводит сопоставление в этом же плане пород спилито-кератофировой и порфиритовой формаций кембрийского возраста. Г. М. Владимирский, впервые (1954 г.) описавший спилиты Тувы, отметил в них сравнительно низкое содержание титана. На рисунке 8, подтверждающем этот вывод, видно, что спилиты Тувы по содержанию титана близки к

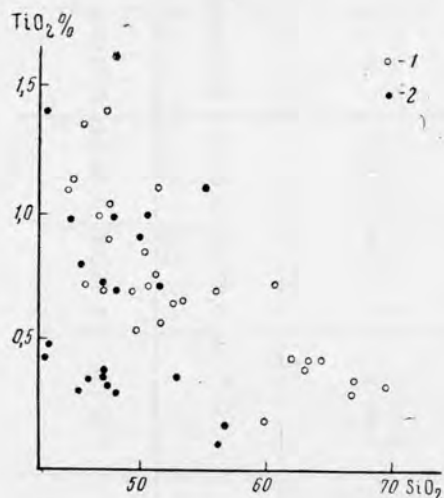


Рис. 7. Титан в девонских вулканогенных породах Минусинских котловин: 1 — породы щелочноземельного ряда; 2 — щелочные породы

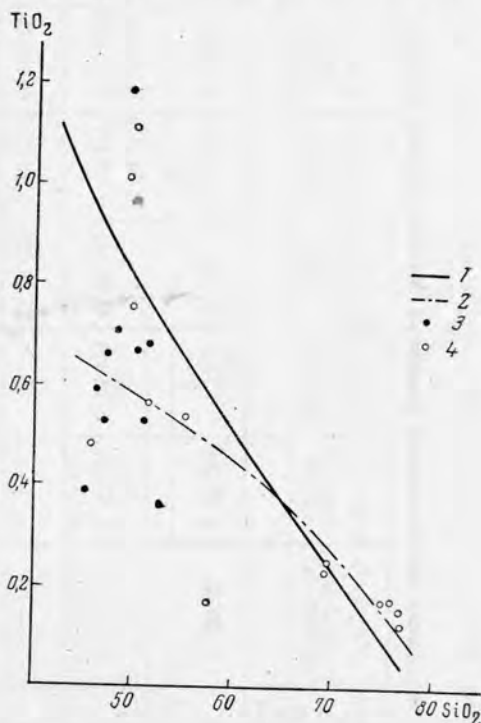


Рис. 8. Содержание титана в вулканогенных породах нормального и спилитово-кератофирового рядов:

1 — нормальный ряд пород (по результатам 383 анализов из сборника Э. А. Струве, 1940); 2 — спилитово-кератофировый ряд (9 анализ из того же источника); 3 — спилиты Тувы, по Г. М. Владимирскому (1954); 4 — спилиты Блявы по В. А. Заварицкому (1946)

спилитам других районов Советского Союза и в частности Урала, где они детально изучались В. А. Заварицким [7]. Вместе с тем спилиты заметно отличаются от соответствующих пород нормального щелочноземельного ряда, в которых количество титана заметно выше.

## 5. О ТИТАНОНОСНОСТИ МАГМАТИЧЕСКИХ ФОРМАЦИЙ

Известное промышленное титановое оруденение Алтае-Саянской области связано с массивами сложно дифференцированных, преимущественно габброидных интрузий девонского возраста, объединенных в габбро-диорит-сиенитовую группу формаций. Становление массивов титаносной формации протекало в гипабиссальных условиях и по времени отвечало периоду окончательной консолидации складчатой области и превращению ее в молодую платформу.

Специфическими особенностями распределения титана в породах этой формации являются повышенное среднее содержание его в диоритах, габ-

Среднее содержание титана в главных типах пород различных магматических формаций Алтае-Саянской области

Магматические формации	Название и возраст магматических комплексов (регионы) *	Площадь распространения формаций		Ультраосновные (37—64)	Основные (45—55)	Средние (56—61)	Умеренные (62—67)	Кислые (68—75)	Ультракислые (76—80)	Среднее для формации
		в тыс. кв. км	в % к общей площади							
Трапсовая	Конгаровский р1 (М)	0,8	0,4	1,49 (6)	1,27 (8)	—	—	—	—	1,36 (14)
Гранитов ма- лых глубин	Ташгузекский рD <sub>3</sub> (ГА)	≤0,1	≤0,1	—	—	—	—	0,04 (13)	0,03 (9)	0,30 (121)
		5,2	3,0	—	0,87 (3)	0,91 (1)	0,24 (8)	0,18 (77)	0,05 (10)	
Риолито-даци- товая	Уйменский D <sub>3</sub> (ГА) Эффузивы D <sub>3</sub> (ГА)	0,1	0,1	—	—	—	0,26 (2)	0,16 (20)	0,08 (8)	0,15 (44)
		1,3	0,7	—	—	0,15 (1)	0,23 (3)	0,09 (9)	0,04 (1)	
Габро-диорит- сенитовая группа	Тускульский рD <sub>2</sub> —аD <sub>3</sub> (ГА) Торгальский D <sub>2-3</sub> (Г) Патынский D (КА) Булкисский D (ЗС) Лысанский D? (ВС)	7,0	4,0	0,89 (29)	0,74 (83)	0,83 (37)	0,30 (22)	0,16 (35)	—	0,63 (206)
Гранитов ма- лых глубин	Горно-Алтайский рO <sub>3</sub> —аD <sub>3</sub> (ГА) Сютхольский D <sub>1-2</sub> (Г) Джойский D <sub>1-2</sub> (ЗС)	30	17,2	—	0,67 (5)	0,61 (7)	0,39 (13)	0,17 (122)	0,08 (24)	0,21 (171)
		44	25,2	0,65 (9)	0,85 (78)	0,54 (24)	0,38 (33)	0,23 (44)	0,12 (9)	0,56 (197)
Андезито-даци- товая	Вулканогенные породы: D <sub>2</sub> (ГА), D <sub>1-2</sub> (Г, М, ЗС, ВС)									

Гранитидов средних глуп- бин	Шашальский р (См <sub>3</sub> -О <sub>1</sub> ) (Т, ГА) Уленьский См <sub>2-3</sub> (КА) Большепорожский рО <sub>1</sub> (ЗС) Белыкекский См <sub>2-3</sub> (ВС)	23	13,4	—	0,70 (26)	0,49 (16)	0,33 (25)	0,15 (40)	0,04 (5)	0,36 (112)
Габро-плагно- гранитная	Саракошкинский рСм <sub>2</sub> -аО <sub>1</sub> (ГА) Беркульский См <sub>2</sub> (КА) Тангуольский См <sub>2</sub> (Т) Майнский См <sub>1-2</sub> (ЗС) Ольховский См <sub>2</sub> (ВС)	44	25,2	0,43 (5)	0,46 (43)	0,44 (26)	0,27 (61)	0,17 (61)	0,07 (18)	0,29 (214)
Гипербазито- вая	Актовракский См <sub>1-2</sub> (Т, ЗС) Салакский См <sub>1-2</sub> (КА)	0,9	0,5	<0,01 (31)	0,40 (7)	—	—	—	—	≤0,02 (38)
Порфиритовая и силито-ке- ратофировая	Вулканогенные породы: См <sub>2</sub> (ГА) См <sub>1-2</sub> (КА, Т, ЗС)	18	10,3	1,17 (1)	0,72 (59)	0,44 (6)	0,27 (5)	0,16 (17)	0,11 (7)	0,55 (95)
Среднее для Алтае-Саянской складчатой области		174,3	100,0	0,67 (81)	0,68 (312)	0,53 (118)	0,33 (172)	0,18 (438)	0,08 (91)	0,40 (1212)

\* ГА — Горный Алтай, Т — Тува, КА — Кузнецкий Алагау, ЗС — Западный Саян, ВС — Восточный Саян, М — Минусинские котловины.

броидах и гипербазитах, а также, что особенно характерно для последних, наличие как резко обогащенных, так и обедненных титаном разновидностей. Рассматривая эти особенности в причинной связи с условиями рудогенеза и констатируя отсутствие их сочетания в других формациях, мы неизбежно приходим к выводу об исключительной роли габбро-диорит-сиенитовой группы формаций в титанооруденении области. Такой вывод не является принципиально новым. Ранее В. В. Богацкий [2], опираясь на результаты поисковой практики, с общегеологических позиций определенно высказался о практической безрудности массивов основных пород, формирование которых происходило в геосинклинальных условиях. В отношении кембрийской гипербазитовой формации аналогичная оценка была сделана в работе Г. В. Пинуса и В. А. Кузнецова [16], которые учитывали ничтожное содержание титана и ограниченную способность к дифференциации глубинной перидотитовой магмы.

Противоречивые высказывания среди геологов имеются в отношении оценки титаноносности габбро-плагиогранитной формации. В. М. Немцович и Г. Н. Шапошников [12] не исключают возможности в особо благоприятной обстановке обнаружения титанового оруденения в связи с габбро-плагиогранитным танзунским комплексом Тувы. В качестве примера оруденения этого типа они описывают (1958 г.) Мюренское рудопроявление, расположенное в западной части нагорья Сангилен.

Следует, однако, отметить, что отнесение титаноносных Мюренских габброидных массивов к танзунскому комплексу не является достаточно обоснованным [1] и что весьма вероятно их принадлежность к девонскому габбро-сиенитовому торгальскому комплексу Тувы. В других регионах Алтае-Саянской области в ассоциации с породами габбро-плагиогранитной формации также не известно промышленных концентраций титана.

Общая отрицательная оценка габбро-плагиогранитной формации определяется пониженным содержанием титана в исходной магме, отсутствием какой бы то ни было тенденции к резкому обогащению металлом основных и ультраосновных пород, а также образованием последних преимущественно в результате процессов ассимиляции вмещающих пород.

Слабая дифференцированность и небольшие размеры штоков, даек и некков трапшовой формации Алтае-Саянской области не позволяет выделять их в качестве перспективных, хотя они и характеризуются весьма высоким средним содержанием титана. В смежных с Алтае-Саянской областью районах Сибирской платформы дифференцированные разности интрузивных трапфов несут титановое оруденение [2].

## 6. ВЫЧИСЛЕНИЕ КЛАРКА ТИТАНА

В таблице 11 сведены средние содержания титана в главных типах пород различных магматических формаций Алтае-Саянской области. Существенные систематические различия в содержании титана в гетерогенных породах сходного петрографического состава потребовали при вычислении средних цифр для главных типов изверженных пород области (нижняя строка таблицы) учитывать относительную распространенность формаций.

Таблица 12 дает возможность сопоставить полученные нами результаты с данными других авторов.

Наибольший разбой наблюдается в оценке кларка титана в ультраосновных породах, что, вероятно, связано с резкими колебаниями его содержания в ультраосновных породах различного происхождения. Принимая во внимание ничтожную распространенность ультраосновных пород — производных глубинной перидотитовой магмы, для которых типич-

## Сопоставление кларка титана в главных типах изверженных пород земной коры и Алтае-Саянской области

Ультраосновные	Основные	Средние	Кислые	Источник сведений
0,08(101)	0,78(201)	0,36(1)	0,19(966)	Фохт, 1932 [30]
0,07(22)	0,80(239)	0,47(212)	0,23(546)	Дэли, 1933 [23]
1,0(182)	1,08(637)	0,80(635)	0,3(744)	Ноккольде, 1954 [27]
0,43(60)	0,78(367)	0,48(122)	0,22(402)	Виноградов, 1955 [3]
0,3	0,9	0,8	0,23	Виноградов, 1956 [4]
0,03	1,38	0,34	0,12	Туреквиан, Ведеполь, 1961 [29]
0,67(81)	0,68(311)	0,53(118)	0,21(701)*	Абрамович, Высокоостровская, 1963 г.

\* Среднее, с учетом относительной распространенности умеренно кислых, кислых и ультракислых пород.

по крайне низкое содержание титана, приходится признать существенно заниженными значения кларка менее 0,1% [23, 29, 30].

Вычисленный нами кларк для основных пород — 0,68% — ниже цифр, опубликованных ранее. Вероятно, объяснение этому заключается в широком развитии в пределах Алтае-Саянской области интрузивных пород — производных гранитоидной и гибридизированной базальтовой магмы, которые характеризуются в целом пониженным содержанием титана.

Полученный кларк титана для пород средней основности лежит в ряду цифр, даваемых другими авторами.

Отмеченная ранее близость содержания титана в кислых породах самого различного происхождения находит отражение в практически совпадающих для них величинах кларка по данным разных авторов. Кларк для кислых пород Алтае-Саянской области наиболее близок к цифре А. П. Виноградова [3].

Рассмотренные выше цифры не могли быть использованы для вычисления кларка пород в целом из-за отсутствия надежных сведений о распространенности главных типов пород в пределах изученной территории. Часто практикуемое в таких случаях предложение о пропорциональности количества анализов пород их распространенности выглядит несостоятельным, так как при этом неоправданно увеличивается относительная роль формаций, пользующихся ограниченным распространением. Более обоснованным представлялось вычисление средних содержаний титана в породах отдельных формаций, исходя из предположения об отсутствии тенденциозности при изучении совокупности пород, объединяемых в формацию. Далее эти средние с учетом относительной распространенности формаций использовались для вычисления кларка (см. табл. 11). Полученная цифра составляет 0,40% Ti.

Для контроля кларк титана был вычислен также другим путем, при котором количество анализов совершенно не принималось во внимание. Использовались средние содержания титана в главных типах пород и данные П. Н. Кропоткина [9] по их планетарной распространенности (табл. 13). При этом вновь полученная цифра — 0,43% Ti оказалась несколько выше предыдущей. Из этих двух цифр более вероятной представляется первая, поскольку, как уже отмечалось выше, относительная роль кислых пород в Алтае-Саянской области несколько выше, нежели это определяется данными П. Н. Кропоткина. По этой причине, по-видимому, кларк титана в магматических породах Алтае-Саянской области ниже мировых кларков по данным разных авторов (табл. 14).

Таблица 13

**Распространенность магматических пород**  
(по П. Н. Кропоткину, [9])

Главные типы пород	SiO <sub>2</sub> , %	Относительная распространенность, %
Ультраосновные . . . . .	37—44	1
Основные . . . . .	45—55	40
Средние . . . . .	56—61	9
Умеренно кислые . . . . .	62—67	8
Кислые . . . . .	68—75	41
Ультракислые . . . . .	76—80	1
Магматические породы в целом	37—80	100

Таблица 14

**Сопоставление кларка титана в магматических породах земной коры и Алтае-Саянской области**

Содержание титана, %	Автор
0,58	Кларк и Вашингтон, 1924 (Сауков, 1950) [17]
0,61	Хевеши, 1930 (Сб. «Основные идеи геохимии», 1935) [21]
0,61	Ферсман, 1932 г. «Пегматиты»
0,44	Гольдшмидт, 1937 [24]
0,6	Виноградов, 1949 (Сауков, 1950) [17]
0,44	Ранкама, Сахама, 1950 [28]
0,44	Мезон, 1958, [26]
0,40	Абрамович, Высокоостровская, 1963 г.

*Всесоюзный научно-исследовательский геологический институт*

**Л и т е р а т у р а**

1. Абрамович И. И. Девонский магматизм Тувы в свете геохимических данных.— Информ. сб. ВСЕГЕИ, 1962, № 54.
2. Богацкий В. В. О закономерностях размещения концентраций титана и особенностях его металлогении на примере Красноярского края.— В сб. «Закономерности размещения полезных ископаемых», т. I. Изд-во АН СССР, 1958.
3. Виноградов А. П. Закономерности распределения химических элементов в земной коре.— Юбилейн. научн. сессия, посвященная 200-летию Московск. гос. ун-та. Изд. МГУ, 1955.
4. Виноградов А. П. Закономерности распределения химических элементов в земной коре.— Геохимия, 1956, № 1.
5. Гольдшмидт В. М. История металлов семейства железа в природе.— В сб. «Основные идеи геохимии», вып. 1. Госхимтехиздат, 1932.
6. Заварицкий А. Н. Изверженные горные породы. Изд-во АН СССР, 1955.
7. Заварицкий В. А. Спилито-кратофировая формация окрестностей месторождения Блявы на Урале.— Труды Ин-та геол. наук АН СССР, петрограф. серия, 1946, вып. 71, № 24.
8. Знаменский Е. Б. К геохимии титана в интрузивном процессе гранитного ряда.— Геохимия, 1958, № 1.
9. Кропоткин П. Н. Значение тектонических процессов для образования кислых магм.— Труды Ин-та геол. наук АН СССР, 1941, вып. 47.

10. Кузнецов Ю. А. Магматические формации. В сб. «Закономерности размещения полезных ископаемых», т. I. Изд-во АН СССР, 1958.
11. Малышев И. П. Закономерности образования и размещения месторождений титановых руд. Госгеолтехиздат, 1957.
12. Немцович В. М., Шапошников Г. Н. Основные черты металлогении титана Тувинской автономной области.— Материалы по геол. и минер. рудных месторожд. СССР. 60, Изд. ВСЕГЕИ, 1961.
13. Нокколдс С. Р., Аллен Р. Геохимические наблюдения. Изд-во иностр. лит-ры, 1958.
14. Пинус Г. В. Об особенностях состава ультраосновных пород, слагающих гипербазитовые пояса складчатых областей.— Изв. АН СССР, серия геол., 1957, № 3.
15. Пинус Г. В. Таннуольский интрузивный комплекс (Тува).— Труды Ин-та геологии и геофизики, вып. 6. Изд. СО АН СССР, 1961.
16. Пинус Г. В., Кузнецов В. А. Закономерности геологического строения и металлогении Алтае-Саянской гипербазитовой формации.— В сб. «Закономерности размещения полезных ископаемых», т. I. Изд-во АН СССР, 1958.
17. Сауков А. А. Геохимия. Госгеолиздат, 1950.
18. Соловьев С. П. Распределение магматических горных пород в СССР. Госгеолиздат, 1952.
19. Струве Э. А. Сборник анализов изверженных и метаморфических горных пород СССР. Изд-во СССР, 1940.
20. Ферсман А. Е. Геохимия, т. I. Госхимтехиздат, 1938.
21. Хевешиг Г., Александер Е., Вюрстлин К. Распространение элементов группы ванадия в изверженных породах.— В сб. «Основные идеи геохимии», вып. 2, 1935.
22. Шапошников Г. Н., Немцович В. М. Титановые рудопроявления в связи с габброидными интрузиями северо-западной части нагорья Сангилен (Тува).— Информ. сб. ВСЕГЕИ, 1958, № 5.
23. Daly R. R. Igneous rocks and the depths of the Earth. N. Y. 1933.
24. Goldschmidt V. M. Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente Die Mengenverhältnisse der Elemente und der Atom-Arten.— Skr. Norske vid. akad. Oslo., I, Mat.— Naturv. kl. 1937, N 4.
25. Larsen E. S. Batholith and associated rocks of Corona, Elsinore and san Luis Rey quadrangles Southern California.— Geol. Soc. America, mem, 1948, 29.
26. Mason B. Principles of geochemistry. N. Y., 1958.
27. Nockolds S. R. Average chemical compositions of some igneous rocks,— Bull. Geol. Soc. America, 1954, 65, N 10.
28. Rankama K., Sackama Th. G. Geochemistry, Chicago, 1950.
29. Turekian K. K., Wedepohl K. N. Distribution of the elements in some major units of the Earths crust.— Bull. Geol. Soc. America, 1961, 72, N 2.
30. Vogt S. N. On the average composition of the Earths crust, with particular reference to the contents of phosphoric and titanitic acid. Skr. Norske Videnskaps Akad. Oslo. Mat. naturv. kl., 1932.
31. Wager L. R., Mitchell R. L. The distribution of trace elements during strong fractionation of basic magma — a further study of the Skaergaard intrusion East Grenland.— Geochim. et cosmochim. acta, 1951, 1, N 3.
32. Williams H. Geology of the Lassen volcanic national park, California.— Univ. California, Publ. Bull. Dept. Geol. Sci., 1932, 21, N 8.

А. А. Мигдисов

## ГЕОХИМИЯ ТИТАНА В ГУМИДНОМ БАССЕЙНЕ ОСАДКОНАКОПЛЕНИЯ

Целью настоящей работы является изучение зависимости поведения титана от изменения физико-химических условий осадконакопления на территории типичного гумидного бассейна.

Как было показано ранее [4, 11], химические свойства элементов-гидролизатов наиболее отчетливо проявляются при интенсивном протекании процессов химического выветривания в условиях слабой тектонической активности и значительной гумидности климата. В противоположность этому, в условиях аридного или холодного климатов и при интенсивном проявлении тектонических движений, когда преобладает механическое разрушение выветривающихся пород, возможность самостоятельной миграции этих элементов в виде их химических соединений фактически сведена на нет.

Поэтому, в качестве объекта исследования были выбраны отложения яснополянского времени (нижний визе) на Русской платформе, когда климат на ее территории был наиболее гумидным. Широкое развитие в этих породах мономинеральных кварцевых песчаных ассоциаций, с одной стороны, и наличие бокситов — с другой, свидетельствуют о том, что процессы дифференциации элементов в данных условиях доходили до своего крайнего выражения.

Отложения изучаемого бассейна характеризуются определенной литологической зональностью, которой соответствовала смена физико-химических условий их накопления [11].

1. Зона пестроцветных континентальных отложений, непосредственно примыкавшая к области сноса, сложена преимущественно каолинистыми глинами. В южной части бассейна к каолиниту подмешиваются галлаузит и аллофан. Часто присутствуют гидраты глинозема, количество которых местами возрастает вплоть до образования бокситовых месторождений. Пески кварцевые, иногда с железистым, либо с каолиновым цементом. Физико-химические условия отложения этих осадков были почти идентичны условиям, существовавшим в близлежащей области сноса, где происходило образование кор выветривания (слабокислые рН, слабо восстановительные или окислительные Eh поверхностных вод, обилие органики и влаги при интенсивном дренировании, быстрый вынос оснований и кремнезема).

2. Зона угленосных отложений, представленная осадками заболоченной изменной прибрежной равнины с изменчивой береговой линией. Отложения озер и континентальных болот чередуются здесь с осадками опресненных, часто заболоченных лагун и мелких заливов.

Они представлены каолинистыми глинами с примесью гидрослюда. Для этой зоны характерны залежи огнеупорных глин и бурых углей. Пе-

ски — кварцевые, часто с обугленными растительными остатками, иногда сильно углистые. Характерны значительные колебания pH среды осадконакопления от более кислых до несколько более щелочных, чем в зоне пестроцветных отложений, а также достаточно низкие значения Eh. Важно отметить застойность вод, обусловливавшую некоторое увеличение концентрации оснований и кремнезема, интенсивно выносимых из кор выветривания и из зоны образования пестроцветных осадков.

3. Зона развития прибрежно-морских и морских отложений отличалась щелочной средой осадконакопления, причем яснополянское море на изучаемой территории было довольно мелким и несколько опресненным. Осадки этой зоны представлены гидрослюдистыми глинами, в которых еще встречается каолинит, но уже присутствуют бейделлит и монтмориллонит. Пески кварцевые, хорошо отсортированные в зоне, примыкающей к береговой полосе, но в большинстве — это сильно глинистые мелкозернистые пески и алевролиты.

Если на фоне этих постепенно меняющихся в пространстве условий осадконакопления проследить изменение средних содержаний  $TiO_2$  в глинистых образованиях от зоны пестроцветных отложений к морской, то намечается достаточно четкое уменьшение содержания титана в глинах от областей сноса к центру бассейна (табл. 1). Аналогичная картина наблюдается и для  $Al_2O_3$ .

Таблица 1

Средние содержания  $TiO_2$  и  $Al_2O_3$  и их отношения в глинах различных фациальных зон

Среднее содержание (в %) и отношение	Пестроцветные отложения	Угленосные отложения	Морские отложения
$TiO_2$	1,21	1,03	0,99
$Al_2O_3$	24,36	20,39	18,05
$\frac{TiO_2}{Al_2O_3}$	0,049	0,050	0,055
Количество проб * . . .	33	49	20

\* В настоящей работе, как и в предыдущих, исследовались установленные средние пробы [4, 11].

Такая зональность распределения титана и алюминия, выявленная для конкретного яснополянского гумидного бассейна, полностью согласуется с результатами изучения разновозрастных глинистых образований Русской платформы от докембрия до четвертичного времени [4, 11].

Еще более наглядно указанная зональность проявляется при рассмотрении литолого-геохимической карты<sup>1</sup> распределения  $TiO_2$  в глинистых образованиях на территории изучаемого бассейна (рис. 1). Характерно, что изолиния, соответствующая содержанию  $TiO_2$ , равному 1%, что близко к среднему содержанию  $TiO_2$  в глинистых отложениях гумидных бассейнов [4], отделяет в первом приближении континентальные области с повышенными кларками концентрации  $TiO_2$  от морских отложений, где кларки его концентрации понижены. Как видно из карты, максимальные содержания титана в глинах наблюдаются непосредственно вблизи областей сноса, в районах развития бокситов и бокситоподобных пород, концентрирующих титан.

Совершенно аналогичная картина отмечается и для алюминия, что видно из литолого-геохимической карты распределения  $Al_2O_3$  в глинах

<sup>1</sup> Методика составления литолого-геохимических карт описана в [10].

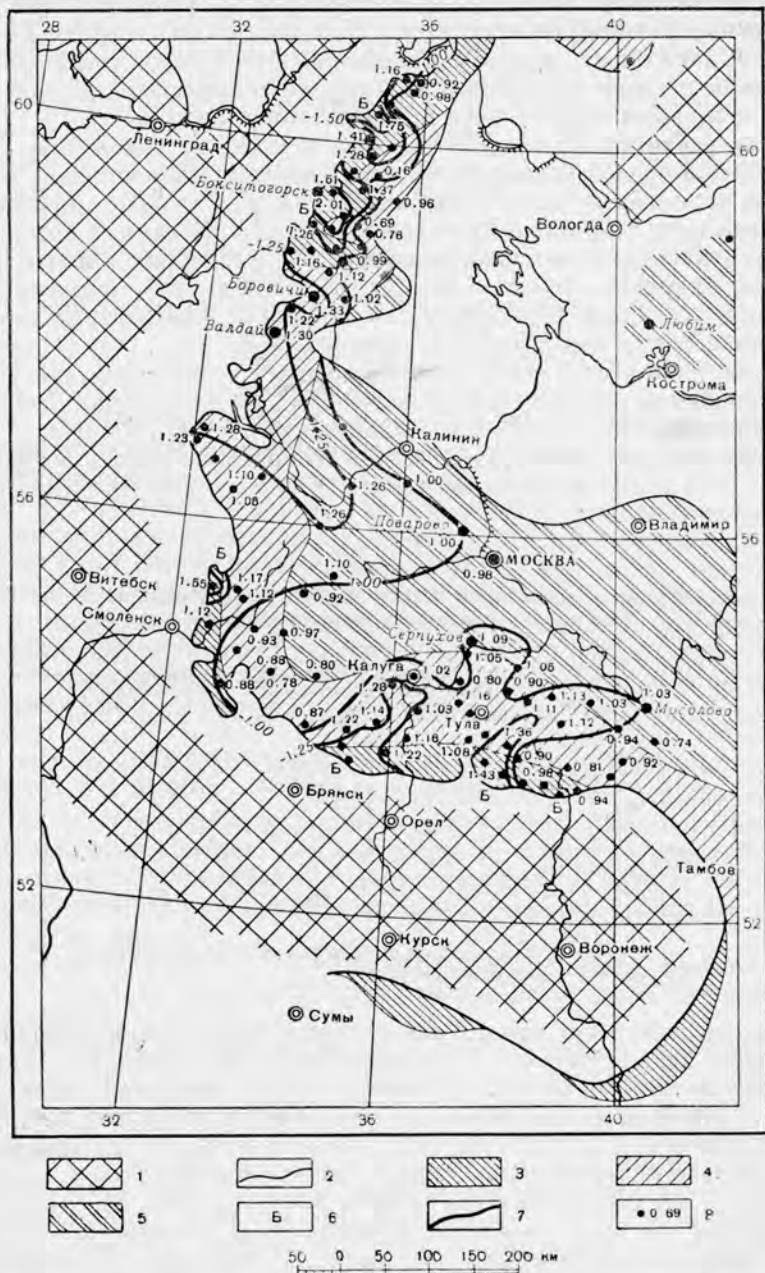


Рис. 1. Литолого-геохимическая карта распределения  $TiO_2$  в глинах яснополянского подъяруса Русской платформы

Условные обозначения для литолого-геохимических карт (рис. 1, 2, 4): 1 — область выветривания и сноса; 2 — границы современного распространения яснополянских отложений; 3 — отложения пестроцветной зоны; 4 — отложения угленосной зоны; 5 — отложения морской зоны; 6 — бокситовые месторождения и бокситопоявления; 7 — линии изоконцентраций; 8 — среднее содержание  $TiO_2$  в разрезе (в %);

яснопольянского бассейна на рис. 7, приведенном в работе А. Б. Ронова и А. А. Мигдисова [11]. Для подтверждения достоверности геохимической зональности титана и алюминия в этом бассейне был проведен статистический анализ распределения изучаемых компонентов.

Проверка гипотезы логарифмически нормального распределения  $TiO_2$  и  $Al_2O_3$  в глинах каждой литолого-фациальной зоны показала, что все выборки достаточно хорошо описываются этим законом. В результате проведенного на основании критерия Бартлета сравнения дисперсий логарифмов по всем трем зонам как для титана, так и для алюминия, выяснилось, что расхождение между ними является статистически значимым. Таким образом, мы можем утверждать, что обнаруженная зональность в распределении титана и алюминия не является случайной и выявленная картина отвечает тенденции, существующей в природе.

Рассмотрение параметров статистического распределения титана и алюминия в глинах позволяет отметить, что при общем для всех выборок логарифмически нормальном законе распределения этих компонентов наблюдается закономерное изменение ряда характеристик при переходе от фациальной зоны, прилегающей к области сноса к центральным зонам бассейна. В частности, следует отметить постепенное уменьшение значений асимметрии —  $\gamma_1$  (табл. 2), причем по мере приближения к морским осадкам положительные значения сменяются отрицательными.

Таблица 2

Стандартное отклонение и асимметрия логнормального распределения  $TiO_2$  и  $Al_2O_3$  в глинах различных фациальных зон

Характеристики логнормального распределения	$TiO_2$			$Al_2O_3$		
	Пестроцветные глинистые отложения	Угленосные глины	Прибрежно-морские глины	Пестроцветные глинистые отложения	Угленосные глины	Прибрежно-морские глины
Стандартное отклонение ( $\sigma$ ) . .	0,103	0,088	0,059	0,119	0,090	0,056
Асимметрия ( $\gamma_1$ )	0,353	-0,170	-0,5	0,06	-0,290	-0,250
Количество проанализированных проб . . .	34	49	20	34	49	20

Известно, что заметно выраженная отрицательная асимметрия указывает на смещение максимума кривой плотности вероятности вправо, а для логнормального распределения говорит о переходе закона распределения к нормальному, гауссовому [7, 8]. Поэтому для  $TiO_2$ , а также и для  $Al_2O_3$  улавливается определенная тенденция к постепенному изменению функции распределения от логнормальной к нормальной по мере удаления от областей сноса и приближения к центральным частям бассейна. Параллельно этому, как видно из табл. 2, происходит уменьшение дисперсий, что говорит о постепенном усреднении химического состава осадков.

Как было показано для изверженных пород [7, 8], вид функции распределения элемента или минерала в породе существенным образом зависит от особенностей процесса формирования породы. Логнормальное распределение является исходным и возникает при действии основного и, как правило, непрерывного процесса. В случае наложения иных процессов, генетически не связанных с исходным и приводящих к перераспределению изучаемых компонентов, функция распределения будет отклоняться от логарифмически нормальной и в какой-то степени приближаться к нормальной.

Теоретическое рассмотрение условий накопления титана и алюминия в подвергающейся выветриванию породе показало, что исходным видом их распределения и в этом случае должен явиться логнормальный закон. Наложение последующих процессов в осадочном цикле также должно влиять на изменение вида функции распределения.

Конкретно для нашего бассейна близость условий накопления пестроцветных глинистых осадков к среде формирования кор выветривания позволяет считать процесс образования тех и других однонаправленным и фактически непрерывным. Это и проявляется в четко выраженном логнормальном распределении  $TiO_2$  в пестроцветных глинах. Значительные различия в составе материнских пород, подвергавшихся выветриванию, обуславливают наибольшие величины дисперсии значений титана и алюминия в осадках этой зоны.

С приближением к центральной зоне бассейна менялась и физико-химическая среда осадкообразования. На материал, сносимый с кор выветривания и осаждающийся здесь, воздействовали уже несколько иные процессы; иными, соответствующими данной обстановке, были глинистые минералы, синтезировавшиеся в этих зонах. К некоторому перераспределению элементов приводили процессы, которые приспособляли принесенный сюда неравновесный материал к данной среде осадкообразования. Немаловажна роль, как наложенного процесса, механического перемешивания материала при переносе и отложении в связи с достаточной удаленностью этих частей бассейна от областей сноса. Все это ведет к усреднению химического состава осадков, что отражается в постепенном уменьшении дисперсий.

Кроме того, наложение этих процессов несколько изменяет функцию распределения  $TiO_2$ , выявляя тенденцию к сдвигу ее в сторону нормального распределения. Так как все выборки продолжают тем не менее описываться логнормальным законом, можно предполагать, что интенсивность проходивших преобразований была сравнительно невелика. По-видимому, при более резко выраженных морских условиях накопления осадков следует ожидать нормального или близкого к нему распределения изучаемых элементов<sup>1</sup>.

Таким образом, геохимическая зональность распределения титана и алюминия в глинах проявляется не только в закономерном изменении концентрации этих элементов в глубь бассейна, но заключает в себе более глубокий смысл. Она отражает также направленное усреднение содержания изучаемых элементов и характеризуется усиливающейся тенденцией к изменению функции распределения, по мере изменения характера процессов осадкообразования в условиях гумидного бассейна.

Однако картина зонального распределения  $TiO_2$  и  $Al_2O_3$  сама по себе не дает еще прямого ответа на природу ее образования. Внимательное рассмотрение карт распределения титана и алюминия на территории бассейна позволяет отметить, как говорилось выше, чрезвычайно близкое их сходство. Идентичная конфигурация линий изоконцентрации обоих компонентов однозначно указывает на основные направления совместной миграции, причем на путях выноса, непосредственно у области сноса, располагаются, как правило, бокситовые месторождения и бокситопрооявления (рис. 1 настоящей статьи и рис. 7 [11]).

Сравнение этих карт с картами распределения явно терригенных компонентов, как, например, крупных фракций, песчаных пород (рис. 2) на территории этого же бассейна позволяет отметить почти полную их иден-

<sup>1</sup> Исследование изменения функции распределения  $TiO_2$  в осадочных породах в зависимости от фациальных условий их образования, проведенное на более обширном аналитическом материале, представляющем разновозрастные отложения Русской платформы (около 1000 анализов средних проб глин и песков, составленных более чем из 15 000 образцов), полностью подтвердило это предположение.

тичность по единству направлений выноса и близости конфигурации изолиний. Хорошо видно, что миграция находящихся в тонкой взвеси титана и алюминия происходит по тем же направлениям, что и вынос грубого обломочного материала, а распределение их подчиняется одному закону. Диаметрально противоположная картина получается при рассмотрении карт распределения подвижных компонентов, мигрирующих в растворах (оснований,  $\text{SiO}_2$  рис. 8 [11]).

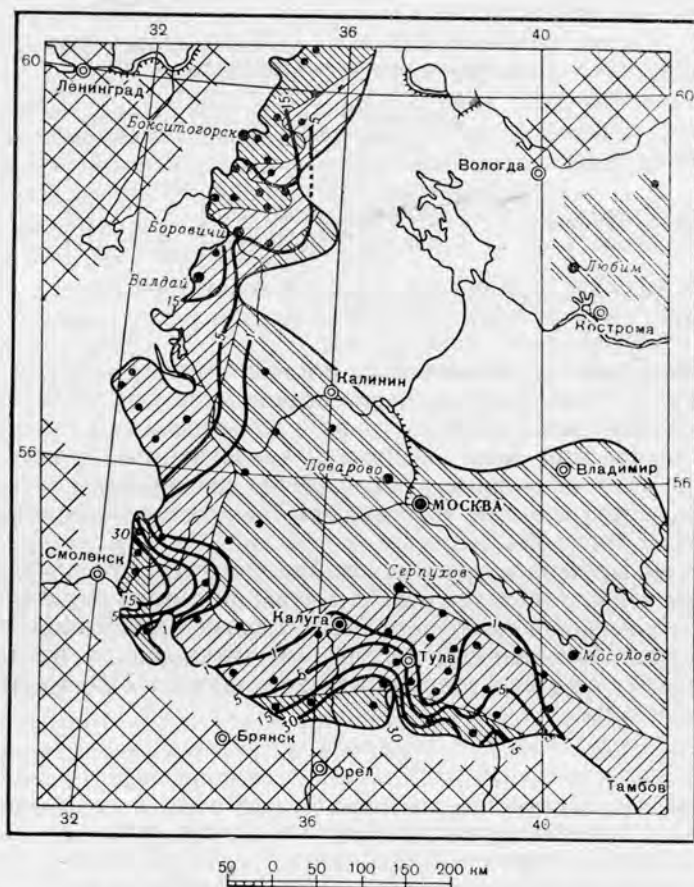


Рис. 2. Карта распределения фракции  $> 0,25$  мм песчаных пород на территории бассейна  
Обозначения те же, что на рис. 1

Все это приводит к выводу о том, что механический процесс играл для титана и алюминия, отлагавшихся в тонких осадках в виде дисперсной взвеси, значительную роль<sup>1</sup>.

Значительная гумидность климата и широкое развитие процессов гидролиза в яснополянское время позволяют предполагать определенную роль коллоидных процессов при переносе титана и алюминия. Прямое определение коллоидно-дисперсного титана в глинистых образованиях представляет собой значительную трудность. Однако Латимер отмечает [14], что «негидратированная форма титана не растворима заметным образом в кислотах и щелочах. Гидратированные же формы несколько растворимы

<sup>1</sup> Отсюда, однако, не следует делать заключения, что основная часть  $\text{TiO}_2$  глинистых образований приходится на долю терригенных, обломочных минералов титана. Для глины Яснополянского бассейна эта часть титана имеет ничтожное значение.

в тех и других». Поэтому косвенным указанием на присутствие гидратированной коллоидно-дисперсной формы титана могут служить результаты его определения в кислотных или щелочных вытяжках. Нами были произведены анализы на  $TiO_2$  в слабых сернокислотных вытяжках (5%  $H_2SO_4$ ) из 92 проб глинистых и песчаных пород изучаемого бассейна. Полученные данные (табл. 3) показывают, что количество извлекаемого титана умень-

Т а б л и ц а 3

Среднее содержание ( $TiO_2$  в %) в кислотных вытяжках из глин и песков различных фациальных зон \*

Порода	Пестроцветные отложения	Угленосные отложения	Морские отложения
Глины . . . . .	0,062 (25)	0,043 (16)	0,030 (12)
Пески . . . . .	0,063 (10)	0,034 (17)	0,021 (12)

\* В скобках дано число анализов.

шается с удалением от области сноса и приближением к центральным частям бассейна, т. е. его распределение подчиняется уже рассмотренной зональности. Такая же картина получена и для песчаных пород, в которых коллоидно-дисперсный титан осаждался аналогичным образом.

Особенно ярко зональное распределение дисперсного титана проявляется при рассмотрении не усредненных значений, а конкретных профилей через бассейн (табл. 4).

Рассмотренные данные дают основание полагать, что коллоидный перенос также играл заметную роль в миграции титана, причем значение его падало с удалением от области сноса в связи с коагуляцией коллоидных растворов. По-видимому, дисперсный титан вносит немаловажную долю в создание общей геохимической зональности  $TiO_2$  на территории гумидного бассейна.

Т а б л и ц а 4

Содержание  $TiO_2$  в кислотных вытяжках из глин и песков по фациальному профилю через яснополянский бассейн (в %)

Порода	Скважина	Литолого-фациальные зоны				
		пестроцветная	угленосная	морская		
Глины	Скважина	Избищи	Кимовск	Кораблино	Никольское	
	Содержание $TiO_2$ в вытяжке . . . . .	0,13	0,05	0,03	0,02	
	Общее содержание $TiO_2$ . . . . .	0,94	1,22	0,83	0,74	
Пески	Скважина	Шуя	Любытино	Боровичи	Меглецы	Москва
	Содержание $TiO_2$ в вытяжке . . . . .	0,18	0,08	0,04	0,02	0,02
	Общее содержание $TiO_2$ . . . . .	0,53	0,24	0,55	0,20	0,39

Совместной миграции титана и алюминия в процессе гумидного осадкообразования сопутствуют и другие элементы-гидролизаты (Ga, Nb, Ta, Zr, Hf, Fe<sup>3+</sup>, Th и др. [1]). Об этом говорит их хорошая корреляция с титаном. Так, пересчет данных по распределению циркония и гафния в глинах бассейна [9] показал, что эти элементы, как и титан с алюминием, распределены логнормально. Коэффициент корреляции ( $r_{xy}$ ) ZrO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub> равен 0,55. Намечается очень четкая корреляция Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с титаном ( $r_{xy} = 0,90$ ), причем связь его с TiO<sub>2</sub> больше, чем с алюминием или железом. Для глин бассейна наблюдается также хорошее соответствие в распределении титана и ниобия [5].

Более подробное изучение корреляции титана и алюминия дает возможность выявить некоторые детали процесса распределения этих элементов. Были подсчитаны коэффициенты корреляции TiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в глинах различных фациальных зон, чтобы судить об относительной силе их связи в зависимости от условий накопления осадка.

Как и следовало ожидать [4] в глинах пестроцветной толщи эта связь оказалась наиболее сильной ( $r_{xy} = 0,70$ ).<sup>1</sup>

Однако в глинах угленосной зоны корреляция отдельных значений титана и алюминия оказалась нарушенной. Несмотря на сохранение постоянства отношения TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для средних величин (см. табл. 1),  $r_{xy}$  оказался равным 0,25 и при числе степеней свободы  $f = 47$  значимо отличается от нуля только с 90% вероятностью. Учитывая то, что в морской зоне эта связь восстанавливается ( $r_{xy} = 0,50$ ), следует полагать, что на первичный процесс накладывается какой-то иной, вызвавший перераспределение этих элементов и приводивший к нарушению корреляции.

Зона, в глинистых осадках которой происходит нарушение связи алюминия и титана, чрезвычайно богата органическим веществом. Известно, что элементы-гидролизаты способны образовывать с органическими соединениями устойчивые комплексы. В условиях современных болот [13] действительно отмечается вынос TiO<sub>2</sub> болотными водами в количествах от 0,06 до 0,3 мг/л, причем глинозем, кроме того, сорбируется органическим веществом и, таким образом, пути алюминия и титана расходятся.

Наиболее вероятно, что в условиях заболоченной угленосной зоны именно этот процесс нарушал корреляцию титана с алюминием. Для нас важно, имел ли этот процесс значительный геохимический масштаб или его развитие носило подчиненный характер и было подавлено более сильно выраженным терригенным. Другими словами, вопрос состоит в том, носил ли процесс переноса титана органическими комплексами региональный характер или его действие ограничивалось местным перераспределением элементов?

Чтобы выяснить, насколько широко развит этот процесс в осадках богатого органическим веществом гумидного бассейна и как он влияет на распределение титана в нем, нами была составлена литолого-геохимическая карта распределения органического углерода в глинистых осадках. Как и следовало ожидать, угленосная зона наиболее обогащена органикой. В то же время сопоставление этой карты с распределением титана не позволяет уловить какого-либо изменения в его содержании, например, уменьшения за счет его выноса органическими комплексами в другие фациальные зоны. То же отсутствие видимой связи с органикой отмечается и для титана в песчаных породах. Соотношение титана и органического углерода в 524 пробах глинистых пород также не показало какой-либо прямой связи между ними (рис. 3).

Учитывая постоянство отношения TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в глинах всех фациальных зон (см. табл. 1) и все отмеченные факты, можно считать, что действие органики ограничивается лишь перераспределением элементов внутри зоны, т. е. является локализованным процессом [6]. В данном случае наложение

процесса химического перераспределения не нарушает характера геохимической зональности.

Однако при формировании глинистых отложений в изучаемом бассейне протекали и другие процессы, результатом которых явилось нарушение геохимической зональности титана и полное разделение его с алюминием. Имеются в виду аллофановые глины с галлуазитом, каолинитом и гиббситом, связанные с карстовыми углублениями в карбонатных породах. В этом случае происходит отделение алюминия не только от титана, но и от остальных элементов-гидролизатов. Так, например, в аллофане (скв. Лошаки, инт. 29,0—33,20 м), содержащем 40,40%  $Al_2O_3$  и 40,64%  $SiO_2$ , отсутствуют  $TiO_2$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $Ga_2O_3$ ,  $ZrO_2$  и  $Fe_2O_3$ . Обычная связь элементов-гидролизатов в процессе образования аллофана нарушается. Этот

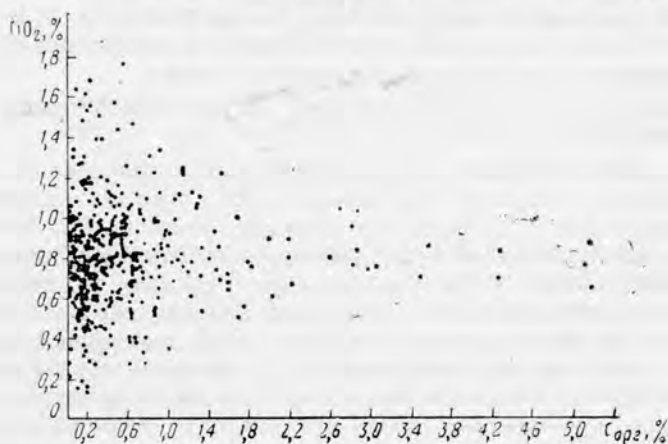


Рис. 3. Соотношение между  $TiO_2$  и  $C_{орг}$  в 524 средних пробах глин Русской платформы

же процесс приводит и к нарушению зональности титана в глинах юго-восточной части бассейна. Так, в профиле Лошаки — Богородицкое — Пронск — Абакумово [9] содержание  $TiO_2$  в средних пробах глин  $C_1^{псн}$  растет от области сноса к морским образованиям. Та же картина отмечается и для галлия.

Цирконий и гафний также следуют за титаном. В собственно глинистой фракции ( $< 0,001$  мм) наблюдается увеличение содержания этих элементов от континентальных пестроцветных отложений (скв. Лошаки —  $ZrO_2$  —  $320 \cdot 10^{-4}\%$ ;  $HfO_2$  —  $8,2 \cdot 10^{-4}\%$ ) к прибрежно морским отложениям (скв. Абакумово —  $ZrO_2$  —  $420 \cdot 10^{-4}\%$ ;  $HfO_2$  —  $9,0 \cdot 10^{-4}\%$ ). В то же время для глинозема сохраняется установленная ранее геохимическая зональность с уменьшением его содержания по направлению к центру бассейна.

Н. М. Страхов ([12] т. II, стр. 188) считает, что «именно постоянство отношений  $Al_2O_3$  к титану является в осадочных породах признаком их терригенного происхождения». По-видимому, не только титан, но и некоторые другие тесно связанные с ним элементы-гидролизаты могут быть индикаторами процесса, идущего с преобладанием механического и коллоидного переноса. В данном же случае полное нарушение постоянства соотношений алюминия и титана с другими гидролизатами, изменение геохимического профиля титана и других гидролизатов заставляет прийти к мысли о действии интенсивного химического процесса, результатом которого и явилось образование рассматриваемых пород.

Многие геологи и минералоги полагают, что значительная роль в переносе алюминия и кремния принадлежит здесь сульфатным растворам

(А. К. Белоусов, Н. А. Смольянинов, К. Н. Трубина и др.). На эту же мысль наводит наличие прослоев гипса среди аллофановых пород Подмосквья. При современном сернокислотном выветривании (без одновременного действия органического вещества) действительно наблюдается, согласно М. Н. Яковлевой, значительное отделение алюминия от кремнезема и полное его отделение от титана [13]. Кроме того, анализы на  $SO_3$  в указанном профиле Лошаки — Абакумово [9] указывают на необычное для гумидных осадков уменьшение его содержания от области сноса к морским образованиям.

Все эти факты вынуждают нас также считать, что в данном случае мы имеем дело с достаточно редким случаем переноса алюминия и кремния сульфатными растворами в отсутствие Ti, Nb, Zr, Ga и Fe. В этом случае находит свое объяснение и неперемнная связь этих образований с закарстованной поверхностью известняков и наличие прослоев гипса в этих типично гумидных отложениях. Именно известняки обуславливают нейтрализацию серной кислоты и уход ее из реакции в виде гипса, смещая, таким образом, равновесие в сторону образования гидрата глинозема [13].

Все сказанное находит себе подтверждение и в том факте, что глины, залегающие над аллофан-гипбситовой породой (скв. Лошаки, инт. 26,40—29,00 м), характеризуются довольно высокими содержаниями титана и других элементов-гидролизатов ( $TiO_2$  — 1,64%;  $Nb_2O_5$  — 0,01%<sup>1</sup>, отмечается значительно обогащение этой части разреза гидроокислами железа). Возможно, что часть гидролизатов, отделившихся от алюминия и кремния в процессе сульфидного выветривания и переноса, была мобилизована в следующий этап осадкообразования, когда формировались покрывающие аллофановую породу глины.

Весьма важный вопрос об исходном материале, давшем при выветривании сульфатные растворы, остается неясным. Может быть, им являлись пиритизированные пачки девонских песчано-глинистых пород, обнажавшихся к югу от данного района на склоне Воронежского массива [3].

Таким образом, объяснение наиболее полному разделению малых элементов-гидролизатов и в том числе титана с алюминием, как и резкому нарушению геохимической зональности распределения Ti, Zr, Ga и других, следует искать в наложении активного химического процесса, являющегося по существу редким исключением из основного процесса осадкообразования.

Основные закономерности поведения титана в глинистых отложениях на территории гумидного бассейна находят себе хорошее подтверждение при изучении распределения титана в песчаных породах.

Ранее уже отмечалось [4], что распределение  $TiO_2$  и  $Al_2O_3$  в пелитовых и песчаных осадках определяется прямо противоположными тенденциями, являющимися проявлением одного процесса — интенсивного химического выветривания. С одной стороны, наблюдается тенденция к обогащению титаном тонкой части осадков. С другой — интенсивное протекание гидролиза ведет к частичному разложению и переводу в дисперсную форму в виде свободных гидроокислов даже таких устойчивых к выветриванию минералов, как рутил и другие минералы титана, т. е. в конечном счете ведет к обеднению песчаных пород титаном. Логично такие же соотношения ожидать и для других элементов-гидролизатов. Таким образом, песчаные и глинистые осадки, с этой точки зрения, являются, фигурально выражаясь, антагонистами.

Действительно, изменение средних содержаний  $TiO_2$  в песчаных породах в зависимости от фациальной обстановки накопления осадка представляет собой картину, противоположную той, которая наблюдалась для пелитовых пород. Иначе говоря, для песков обнаруживается зональность,

<sup>1</sup> Анализ проведен Д. Н. Пачаджановым [5].

обратная зональности распределения титана в глинистых породах (табл. 5). Ту же картину зональности можно наблюдать и для алюминия. Сходное распределение отмечается в песках бассейна и для циркония [2].

Таблица 5

Среднее содержание  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$  и их отношение в песках различных фациальных зон

Среднее содержание и отношение (в %)	Отложения пестроцветной зоны	Угленосные отложения	Прибрежно-морские и морские отложения
$TiO_2$	0,26	0,32	0,55
$Al_2O_3$	3,87	4,44	7,80
$\frac{TiO_2}{Al_2O_3}$	0,067	0,072	0,070
Количество проб	10	21	20

Для титана такое распределение хорошо заметно на литолого-геохимической карте (рис. 4). Видно, что при распределении  $TiO_2$  в песчаных пачках на территории бассейна сохраняются те же очертания изолиний, указывающих на основные направления выноса, что и на рассмотренных выше литолого-геохимических картах (рис. 1, 2, а также рис. 7 [11]). Однако тенденция распределения — обратная. Ясно, что такая картина не может привести к парадоксальному выводу о преимущественном выносе тяжелых минералов титана в центральные части бассейна. Такое распределение титана и близких к нему элементов в песчаных осадках бассейна отражает активную роль процесса осадконакопления гумидного типа. В зонах, прилегающих к области сноса и близких к ней по своим физико-химическим условиям, во время переноса и отложения осадка, а также и в самом осадке продолжают те же процессы, которые протекали в корях выветривания. Поэтому в этих зонах достигается наибольшее разложение минералов титана. С приближением к центральным частям бассейна эти процессы постепенно затухали. При всем этом, как видно из карт, при переносе продуктов выветривания материнских пород, обогащенных титаном, вокруг этих частей области сноса создаются ареалы повышенных концентраций  $TiO_2$ ; значительное разложение больших количеств минералов титана достигается не сразу.

Уже отмечалось [4], что в песках маскирующее влияние на отмеченную зональность распределения титана должен оказывать глинистый цемент, содержание которого с приближением к центральным частям бассейна возрастает. Чтобы освободиться от действия этого фактора, исследовалось распределение титана только в песчано-алевритовой фракции (0,25—0,01 мм). Данные табл. 6 позволяют выявить весьма важную роль гидродинамической сортировки песчаного материала в прибрежной полосе моря для концентрирования титана в песчаных осадках.

Статистическое распределение титана в песках всех фациальных зон подчиняется логарифмически нормальному закону. Сравнение парамет-

Таблица 6

Среднее содержание  $TiO_2$  (в %) во фракции 0,25—0,01 мм песков различных фациальных зон

Отложения пестроцветной зоны	Отложения угленосной зоны	Отложения прибрежной полосы моря	Морские и прибрежно-морские отложения
0,17 (9)	0,22 (22)	0,38 (8)	0,28 (5)

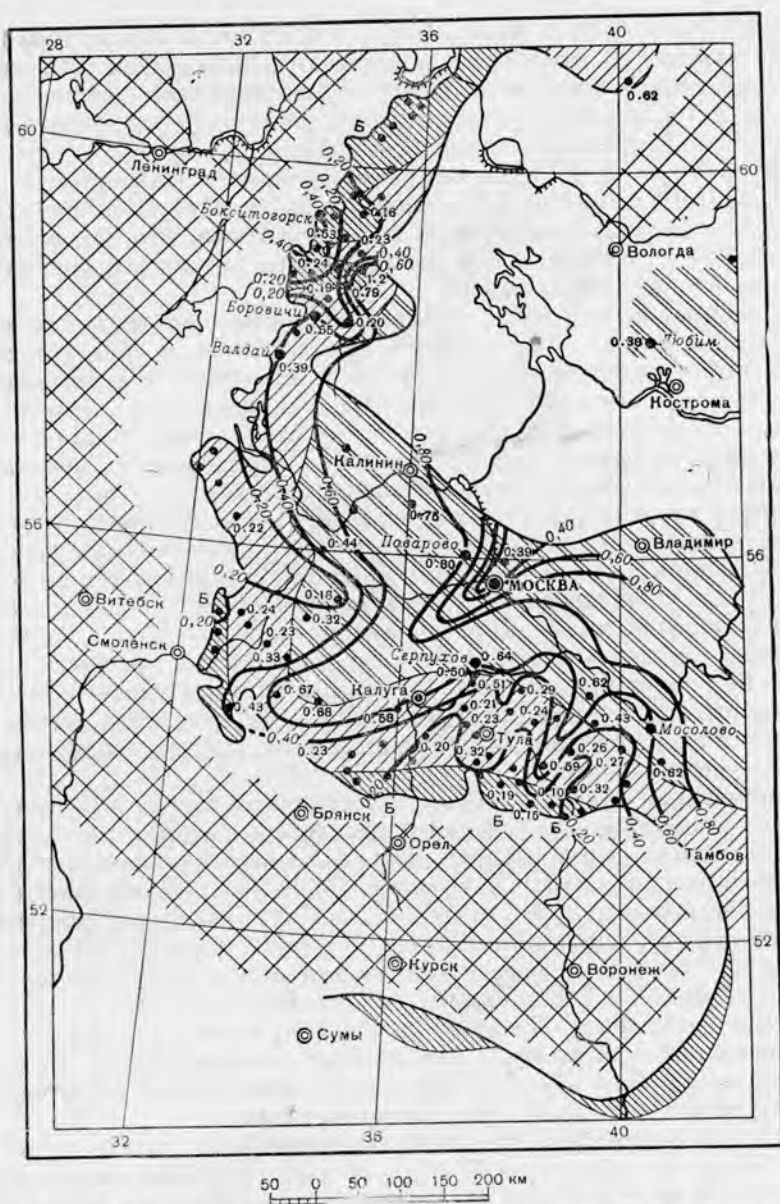


Рис. 4. Литолого-геохимическая карта распределения  $TiO_2$  в песках яснополянского подъяруса Русской платформы

Обозначения те же, что и для рис. 1

ров распределения по всем зонам указывает на те же тенденции, которые отмечаются для глинистых пород, и подтверждает уже сделанные выводы о действии наложенных процессов на изменение величины дисперсии распределения и вида его функции.

Кроме того, такая картина еще раз указывает на то, что оба вида зональности в глинистых и в песчаных породах — являются проявлениями одних и тех же процессов.

Об этом же говорит и изменение коэффициентов корреляции  $TiO_2$  с  $Al_2O_3$  в песках в зависимости от фациальных условий. Если в глинах отмечалось уменьшение силы связи этих элементов от зоны пестроцветных

отложений ( $r_{xy} = 0,70$ ) к морской ( $r_{xy} = 0,50$ ), то в песках наблюдается обратная картина. В этом случае связь титана с алюминием увеличивается от пестроцветных осадков, в которых отмечается наименьший коэффициент корреляции ( $r_{xy} = 0,45$ ), к угленосной зоне ( $r_{xy} = 0,60$ ) и является наиболее тесной в морских песчаных осадках ( $r_{xy} = 0,79$ ).

Такое изменение корреляции рассматриваемых элементов в песках отвечает наибольшему их разделению, при значительной гумидизации климата, в зоне, наиболее близкой к области сноса. Это разделение вызвано большей устойчивостью к выветриванию титановых минералов по сравнению с алюмосиликатами.

В то же время для тонких осадков, дисперсных продуктов выветривания, взаимная связь этих элементов увеличивается в обратном направлении — с приближением к области сноса. Максимум ее устанавливается в областях образования бокситов, являющихся продуктом совместной концентрации обоих элементов. И в том и в другом случаях видно затухание одного и того же определяющего процесса — химического выветривания, при движении от области сноса к центру бассейна.

Изучение песчано-алевритовой фракции песчаных пород помогло избавиться от маскирующего влияния глинистого цемента на распределение титана. Однако и в этом случае не весь титан, содержащийся во фракции 0,25—0,01 мм, приходится на долю основных его носителей в песках — на долю минералов титана. Поэтому важно выяснить распределение этих минералов в изучаемом бассейне. Этот вопрос является тем более интересным, что позволяет прямым, а не косвенным образом выяснить основные закономерности концентрации и рассеяния этих минералов, чтобы сопоставить их с закономерностями образования их рудных концентраций — россыпных месторождений.

Статистический анализ показал, что минералы титана в песчаных породах всех фациальных зон бассейна распределены также логнормально. Рассмотрение параметров распределения выявляет совершенно те же тенденции, которые рассматривались выше. Более того, характерно, что для титановых минералов, представлявших собой инородные, терригенные образования еще в выветривающейся осадочной породе, отмечаются отрицательные значения асимметрии даже для песков зоны пестроцветных осадков, что объясняется влиянием наложенных процессов предыдущего цикла осадконакопления. По мере приближения к центральным зонам бассейна значения отрицательной асимметрии увеличиваются. Этот факт заставляет предполагать, что вид функции распределения достаточно тонко реагирует на воздействие наложенных процессов.

Анализ изменения средних содержаний минералов титана в песчаных породах бассейна в зависимости от фациальных условий их накопления (табл. 7) еще более четко выявляет картину, отмечавшуюся для распределения  $TiO_2$  во фракции 0,25—0,01 мм.

Таблица 7

Содержание минералов титана в породах фациальных зон (в %)

Минералы и количество проб	Пестроцветная зона	Угленосная зона	Прибрежная полоса моря	Прибрежно-морские и морские отложения
Ильменит * . . . . .	0,030	0,043	0,056	0,050
Лейкоксен * . . . . .	0,028	0,046	0,142	0,079
Рутил . . . . .	0,012	0,013	0,027	0,020
Анализ . . . . .	0,022	0,008	0,016	0,030
Количество проб	9	25	8	10

\* Даны в пересчете на  $TiO_2$ .

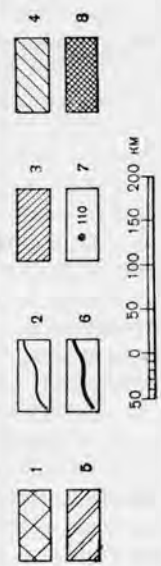
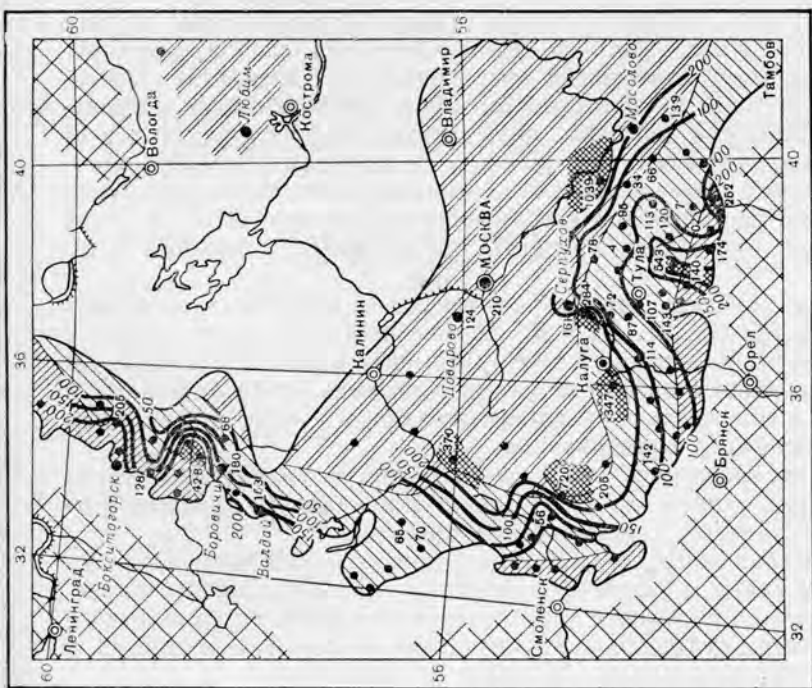


Рис. 5. Литолого-геохимическая карта распределения рудила в песках яснополянского подъяруса:

1—5 — см. рис. 1; 6 — изолинии концентраций; 7 — содержания рудила (в 10<sup>-4</sup>%); 8 — зоны повышенных концентраций рудила

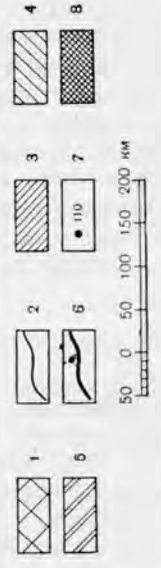
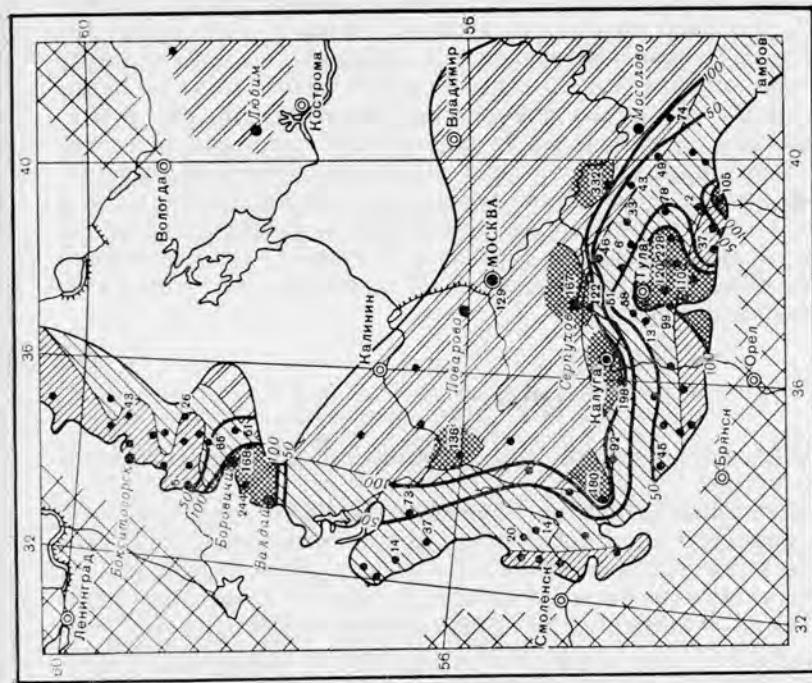


Рис. 6. Литолого-геохимическая карта распределения ильменита в песках яснополянского подъяруса:

1—5 см. рис. 1; 6 — изолинии концентраций; 7 — содержания ильменита (в 10<sup>-3</sup>%); 8 — зоны повышенных концентраций ильменита

Особенно показательной является картина распределения минералов титана на площади бассейна (рис. 5, 6), которая позволяет непосредственно проследить условия образования повышенных их концентраций.

Как видно из этих карт, намечается две зоны их концентраций: 1) вблизи области сноса, соответствующая близкому переносу материала кор выветривания пород, характеризовавшихся относительно повышенными содержаниями этих минералов; 2) в прибрежной полосе морской зоны, отличавшейся усиленной гидродинамической сортировкой материала. Условия образования повышенных концентраций минералов титана в обычных песчаных породах аналогичны условиям образования рудных их концентраций, причем образование месторождений является крайним выражением процессов, вызывающих повышенные содержания минералов титана в обычных песках. Однако для образования рудных их концентраций необходимым условием являются значительные сдержания этих минералов в исходной материнской породе.

## ВЫВОДЫ

Изучение глинистых и песчаных пород яснополянского бассейна осадконакопления показало:

1. При распределении титана на площади типичного гумидного бассейна создается геохимическая зональность, соответствующая зональности физико-химических условий осадконакопления. Она выражается в постепенном изменении концентраций титана (и других элементов-гидролизатов) в изучаемых отложениях по фациальному профилю, а также в возрастающем усреднении содержаний этих элементов (уменьшение дисперсий их распределения) в глубь бассейна. В том же направлении возрастает тенденция к изменению функции распределения изучаемых элементов от логарифмически нормального закона к нормальному.

2. Формы переноса титана и других элементов-гидролизатов в условиях жаркого гумидного климата обуславливались слабой растворимостью и легкой гидролизуемостью соединений этих элементов. Основными формами миграции должны были быть механическая взвесь и в меньшей степени коллоидные растворы, роль которых падала с удалением от кор выветривания. Основные направления, по которым проходил вынос материала, являлись общими для механической взвеси, коллоидных растворов, и истинно растворенных компонентов (основания,  $\text{SiO}_2$ ). У самих кор выветривания отлагались продукты концентрации алюминия и титана — бокситы.

3. Отмечается хорошая корреляция титана с другими элементами-гидролизатами — Al, Ga, Zr, Hf и др. Увеличение силы связи титана с алюминием от кор выветривания к центру бассейна в песках и в обратном направлении — в глинах иллюстрирует расхождение путей алюминия и титана в песках и сближение их в дисперсной части осадков при сильном проявлении химического выветривания.

4. Действие органического вещества приводит к уменьшению связи титана и алюминия, однако оно носит характер локального процесса и не нарушает общей картины геохимической зональности.

Полное нарушение корреляции титана и других малых элементов-гидролизатов с алюминием и изменение геохимической зональности происходит лишь в случае протекания интенсивного наложенного химического процесса (например, сульфидное выветривание и перенос алюминия в сульфатных растворах).

5. Наиболее значительные концентрации терригенных минералов титана, а также циркония и ряда других малых элементов-гидролизатов создаются в прибрежной полосе морской зоны бассейна в результате гидро-

динамической сортировки песчаного материала. Несколько меньшие концентрации этих минералов связаны с обогащением в корках выветривания и образованием ореолов повышенных концентраций по основным направлениям выноса материала. Эти два основных вида повышенных концентраций изучаемых минералов в обычных песчаных породах соответствуют основным типам формирования россыпных месторождений этих минералов.

В заключение автор считает своим приятным долгом выразить глубокую благодарность доктору геолого-минер. наук А. Б. Ронову, сделавшему ценные замечания в ходе работы и при ее написании, и Ю. П. Гирину, проявившему внимание и интерес к данной работе и оказавшему большую помощь своими дружескими советами.

*Институт геохимии и аналитической химии  
им. В. И. Вернадского АН СССР*

### Л и т е р а т у р а

1. Виноградов А. П. О причинах высокого содержания титана в бокситах.— Изв. АН СССР, серия геол., 1957, № 4.
2. Виноградов Б. Г. Распределение титановых минералов и циркона в осадках яснополянского надгоризонта в Подмосковном бассейне.— Сов. геология, 1962, № 4.
3. Геологическое строение центральных областей Русской платформы. Гостехиздат, 1957.
4. Мигдисов А. А. О соотношении титана и алюминия в осадочных породах.— Геохимия, 1960, № 2.
5. Пачаджанов Д. Н. Ниобий в бокситах.— Геохимия, 1962, № 2.
6. Н. В. Ренгартен. Минералы титана в угленосных осадочных породах.— Труды Геол. ин-та АН СССР, 1956, вып. 5.
7. Родионов Д. А. К вопросу о логарифмически нормальном распределении содержания элементов в изверженных горных породах.— Геохимия, 1961, № 4.
8. Родионов Д. А. О виде функции распределения содержания минералов в изверженных горных породах.— Труды ИМГРЭ, 1961, вып. 6.
9. Ронов А. Б., Вайнштейн Э. Е., Тузова А. М. К геохимии гафния, циркония и некоторых других элементов-гидролизатов в глинах.— Геохимия, 1961, № 4.
10. Ронов А. Б., Ермишкина А. И. Методика составления количественной литолого-геохимической карты.— Докл. АН СССР, 1953, 90, № 5.
11. Ронов А. Б., Мигдисов А. А. Соотношение кларковых и рудных концентраций алюминия в осадочном цикле.— Доклады сов. геологов на XXI сессии Междунар. геол. конгр. Проблема 1. Госгеолтехиздат, 1960.
12. Н. М. Страхов. Основы теории литогенеза, т. I, II. Изд-во АН СССР, 1960.
13. М. Н. Яковлева. О геохимии алюминия, титана, железа и кремния. В сб. «Бокситы, их минералогия и генезис». Изд-во АН СССР, 1958.
14. Latimer W. M. The oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solution. N. Y. 1951.

Ю. А. Балашов

### ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В МАГМАТИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ

В настоящее время является установленным факт значительного разделения редкоземельных элементов (р. з. э.) по типам пород.

Как уже отмечалось [3], в целом породы земной коры резко обогащены р. з. э. преимущественно цериевой группы по сравнению с веществом мантии (силикатной фазой хондритов) и особенно глубинными дифференциатами мантии (дунитами).

Это различие в составе и содержании р. з. э. обязано предполагаемому изоморфному рассеиванию р. з. э., главным образом иттриевой группы, в железо-магнезиальных силикатах ультраосновных и основных пород на ранних стадиях дифференциации вещества мантии и относительно небольшому объему образующихся кислых пород.

Однако наиболее интенсивное разделение р. з. э. связано с процессами, протекающими в земной коре.

Максимальные колебания состава и содержания р. з. э. наблюдаются в щелочных породах, гранитах и сиенитах [3], которые поэтому представляют благоприятный объект для изучения поведения р. з. э. в ходе магматической дифференциации.

В 1959—1962 гг. в Институте геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР были выполнены исследования распределения р. з. э. в магматическом процессе на примере ряда щелочных интрузий Кольского полуострова (и других), сиенитового комплекса Кзыл-Омпул (Северный Тянь-Шань), а также Сусамырского батолита гранитоидов (Центральный Тянь-Шань).

Результаты этих работ обобщены в данной статье.

#### I. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЩЕЛОЧНЫХ ПОРОДАХ

Щелочные интрузии принято разделять по соотношению  $K_{\text{агп}} = \frac{\text{Na} + \text{K}}{\text{Al}}$  на агпайтовые ( $K_{\text{агп}} > 1$ ) и мнаскитовые ( $K_{\text{агп}} < 1$ ); выделяют также и промежуточный тип с  $K_{\text{агп}} \approx 1$ . Р. з. э. были изучены во всех трех типах щелочных массивов.

##### 1. Щелочные интрузии агпайтового типа

Два крупнейших щелочных массива Ловозерский (Кольский полуостров) и Илимауссакский (Южная Гренландия) представляют собой многофазные, хорошо дифференцированные интрузии, сложенные преимущественно нефелиновыми сиенитами агпайтового типа.

Формирование Ловозерского массива, согласно представлениям В. И. Герасимовского [11], происходило в четыре фазы (от древней к молодым): I — нефелиновые и гидросодалитовые сиениты; II — луавриты, фойяиты и уртиты; III — эвдиалитовые луавриты с пойкилитовыми содалитовыми сиенитами и др.; IV — дайки щелочных лампрофиров<sup>1</sup>.

Для эволюции химизма главных фаз (I—III) Ловозерского массива характерно возрастание роли меланократовых пород (луавритов) к концу магматической дифференциации, что отражается в увеличении  $K_{\text{арп}}$  (с 1,09 до 1,41) и петрохимических параметров  $\bar{c} + \bar{v}$  и падении параметров  $a$  и  $-Q$  (по А. Н. Заварицкому).

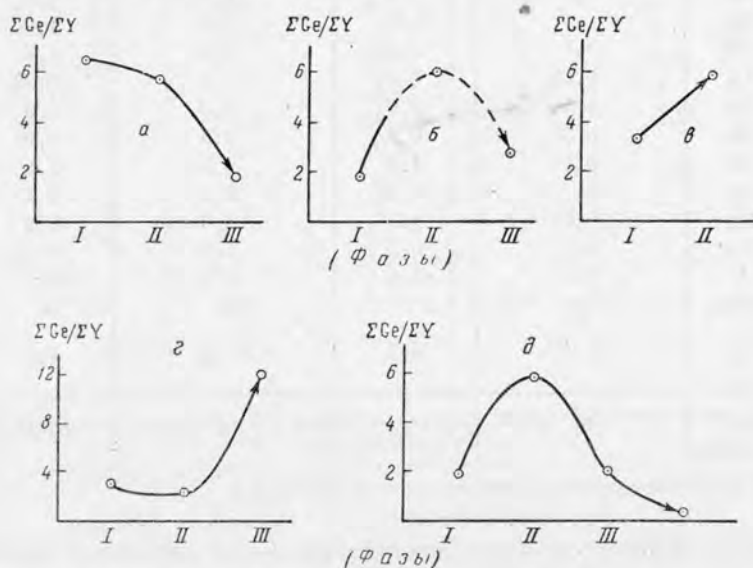


Рис. 1. Эволюция состава редкоземельных элементов по интрузивным фазам различных массивов:

*a* — Ловозерский, *б* — Илимауссак, *в* — Сандык, *г* — Кзыл-Омгул, *д* — Сусамырский

Детальное исследование распределения р. з. э. в породах Ловозерского массива [1, 2, 5, 6] позволило установить направленное изменение состава и содержания р. з. э. по главным фазам массива: относительное обогащение иттриевой группой р. з. э. к концу магматической дифференциации (рис. 1, *a*) при возрастании среднего содержания  $\text{TR}_2\text{O}_3$  с 0,12 до 0,25% от I к III фазе (табл. 1), что соответствует, следовательно, возрастанию степени «меланократовости» фаз.

Строение Илимауссакского батолита имеет много общего с Ловозерским. Согласно описанию Уссинга [22], ранняя фаза стратифицированного батолита представлена лейкократовыми породами — «слоями» науайтов, содалитовых фойяитов, фойяитов, пуласкитов и других пород, в то время как более молодой комплекс сложен меланократовыми нефелиновыми сиенитами — луавритами с какортокитами. Независимую группу пород, распространенных в западной и южной части Илимауссакского батолита, составляют авгит-сиениты, нордмаркиты и ассекситы, рассматриваемые как самостоятельная более ранняя, чем породы стратифицированной части батолита, фаза.

<sup>1</sup> Более подробная схема формирования Ловозерского массива с учетом данных других авторов приведена в работе [1].

Таблица 1

Содержание редкоземельных элементов в интрузивных фазах  
Ловозерского щелочного массива (в  $n \cdot 10^{-3}\%$ ) [2, 6]

Элемент	I фаза лейкократовые нефелиновые и др. сиениты	II фаза люавриты, фойлиты, уртиты	III фаза эвдиалитовые и порфиroidные люавриты и др.	Среднее для массива*
La	23,0	38,0	29,0	36,2
Ce	39,0	69,0	60,0	67,1
Pr	5,0	7,3	7,9	7,4
Nd	18,0	26,4	33,0	27,4
Sm	3,7	3,9	9,2	4,8
Eu	—	(1,0) <sup>1</sup>	1,3	1,0
Gd	2,4	3,4	7,9	4,2
Tb	0,55	0,65	2,2	0,93
Dy	1,4	2,9	9,0	4,0
Ho	0,37	0,5	2,6	0,88
Er	0,74	1,5	4,8	2,1
Tu	—	0,27	0,8	0,35
Yb	0,55	1,2	4,6	1,8
Lu	—	0,2	1,0	0,34
Y	7,6	15,0	48,0	21,0
TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	120	200	250	210
$\frac{\Sigma Ce}{\Sigma Y}$	6,5	5,7	1,8	4,0
Число анализов	14	45	53	116

\* Среднее содержание рассчитано с учетом объема фаз.

Науяиты Илимауссакского батолита являются аналогами пойкилитовых содалитовых сиенитов Ловозерского массива, а люавриты батолита близки по химическому и минералогическому составу к эвдиалитовым люавритам Луаврурта.

Для исследования р. з. э. в Илимауссакском батолите мы располагали весьма ограниченным материалом, любезно предоставленным Минералогическим музеем г. Копенгагена. Поэтому данные, приведенные в табл. 2, надо рассматривать как предварительные, ориентировочные.

Анализ р. з. э. в люаврите и какортоките — породах более молодой фазы Илимауссакского батолита — показал, что состав р. з. э. в них характеризуется заметным накоплением иттриевой группы ( $\frac{\Sigma Ce^1}{\Sigma Y} = 1,8 - 2,7$  при содержании 0,1—0,6% TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), что хорошо коррелируется с обогащенностью этих пород эвдиалитом ( $\frac{\Sigma Ce}{\Sigma Y} = 1,2$ ).

Поскольку содержание эвдиалита, согласно Уссингу, уменьшается в ранней фазе лейкократовых пород стратифицированной части батолита, что подтверждается также падением концентрации циркония в 2—3 раза по сравнению с люавритами и какортокитами (табл. 3), можно полагать более резкое преобладание цериевой группы р. з. э. в ранней лейкократовой фазе<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>  $\Sigma Ce$  условно включает La... Eu, а в  $\Sigma Y$  входят (Gd... Lu + Y).

<sup>2</sup> В эвдиалитах из пород двух главных фаз (II и III) Ловозерского массива состав р. з. э. достаточно близок и характеризуется в среднем отношением  $\frac{\Sigma Ce}{\Sigma Y} = 1,0 - 1,8$  [2, 4, 6]. В Ловозерском массиве эвдиалит (и ловозерит) является основным концентратом иттриевой группы р. з. э. пород, что, вероятно, справедливо также для пород

Таблица 2

Содержание редкоземельных элементов в некоторых породах Илимауссака батолита (в  $n \cdot 10^{-3}\%$ )

Элемент	Эгириновый лувэрит	Какортокит			Нордмаркит	Эссекит
		черный	белый	красный		
La	80	16	55	71	11	8,1
Ce	170	32	120	135	22	8,5
Pr	22	4,3	18	20	3,4	1,3
Nd	80	18	70	79	13	5,5
Sm	14	3,2	17	21	3	—
Gd	17	2,9	15	17	2,7	—
Tb	4	—	4,2	3,5	4	—
Dy	13	3,8	18	19	2,8	—
Ho	—	—	3,5	4,7	—	—
Er	8	2,7	8,5	11	1,8	—
Yb	7	—	8	13	—	—
Y	75	24	85	105	—	—
TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	580	130	510	590	93	40
$\frac{\Sigma Ce}{\Sigma Y}$	2,7	2,0	1,9	1,8	1,9	(1,7)

Таблица 3

Химический состав (в %) некоторых типов пород батолита Илимауссака (по Уссингу [22])

Компоненты	Фойяит	Науэит		Эгириновый лувэрит			Какортокит		
							белый	красный	черный
SiO <sub>2</sub>	56,31	49,76	43,39	53,74	53,44	50,72	51,62	49,4	48,0
TiO <sub>2</sub>	} 2,82	0,16	0,20	0,50	0,30	} 2,84	—	0,49	—
ZrO <sub>2</sub>		0,38	0,27	1,63	1,00		1,70	4,89	1,96
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,11	23,53	23,13	14,02	18,64	15,45	15,63	10,39	7,83
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,93	3,04	3,62	10,63	9,38	11,82	6,06	4,31	11,46
FeO	1,45	1,02	3,24	1,71	0,86	0,80	4,98	7,72	13,32
MnO	0,60	0,17	Следы	0,36	0,10	0,31	0,33	0,97	1,4
MgO	0,36	Следы	Следы	Следы	Нет	0,13	—	—	0,38
CaO	0,62	0,80	0,56	1,18	0,79	0,14	3,13	5,4	1,95
Na <sub>2</sub> O	8,76	14,71	19,68	9,02	12,10	10,83	10,09	11,45	7,40
K <sub>2</sub> O	4,65	4,34	1,51	4,77	2,43	2,94	4,19	2,62	3,23
H <sub>2</sub> O	1,13	1,38	1,57	3,40	1,46	4,66	2,12	1,46	1,80
Cl	0,15	2,25	3,63	—	0,12	—	0,17	0,51	0,03
K <sub>агп</sub>	0,97	1,2	1,47	1,43	1,20	1,35	—	—	—

Илимауссака батолита ввиду близости химического и минералогического состава стратифицированной его части к нефелиновым и содалитовым снитам Ловозерского массива. Состав р. з. э. в эвдиалите из красного какортакита Илимауссака:

$$\frac{La}{Nd} = 1,0; \quad \frac{Ce}{Nd} = 2,1; \quad \frac{Pr}{Nd} = 0,26; \quad \frac{Sm}{Nd} = 0,27;$$

$$\frac{Gd}{Nd} = 0,31; \quad \frac{Tb}{Nd} = 0,09; \quad \frac{Dy}{Nd} = 0,30; \quad \frac{Ho}{Nd} = 0,08;$$

$$\frac{Er}{Nd} = 0,22, \quad \frac{Y}{Nd} = 2,5.$$

Это подтверждается также тем, что в Ловозерском массиве пойкилитовые содалитовые сиениты отличаются от эвдиалитовых луявритов резким преобладанием цериевой группы в составе р. з. э.  $\left(\frac{\Sigma Ce}{\Sigma Y} = 4,5 - 39 \text{ и } 1,8\right)$  соответственно [6]).

Таким образом, для Ловозерского и Илимауссакского массивов намечается общность в эволюции состава р. з. э. по щелочным фазам: накопление иттриевой группы р. з. э. в конечных меланократовых фазах при магматической дифференциации агпайтового щелочного расплава.

Необходимо также отметить, что самая ранняя фаза пород габброидного и сиенитового рядов (эссексит и др.) в Илимауссакском батолите характеризуется также относительным обогащением иттриевой группой р. з. э.  $\left(\frac{\Sigma Ce}{\Sigma Y} = 1,7 - 1,8\right)$ , так что в целом эволюция состава р. з. э. по фазам батолита представляет, вероятно, более сложную картину: накопление легких лантаноидов от габброидов к лейкократовой фазе щелочных пород и обогащение тяжелыми лантаноидами (рис. 1, б) от последних к фазе луявритов.

## 2. Щелочные интрузии миаскитового типа

Массивы Сандык (Центральный Тянь-Шань) и Вишневые горы (Урал), значительная часть которых сложена нефелиновыми сиенитами миаскитового типа, по строению и составу пород представляют собой менее дифференцированные щелочные интрузии по сравнению с агпайтовыми массивами.

Массив Сандык, согласно описанию Б. И. Злобина [14], сформировался в две интрузивные фазы: I — щелочные габброиды, щелочноземельные и лейкократовые щелочноземельные сиениты; II — щелочные и нефелиновые (миаскитового типа) сиениты. Петрохимической особенностью массива является существенно калиевый тип щелочности (в среднем  $K/Na = 2$ ) и плюмазитовая природа состава пород с  $K_{арп} = 0,64 - 0,90$ . Характерен переход к более лейкократовым породам от I к II фазе.

Массив Вишневых гор представляет собой однофазную интрузию миаскитов, образовавших на контакте с вмещающими гранито-гнейсами мощную реакционную (метасоматическую) оторочку из биотитовых и эгирин-авгитовых сиенитов [13].

Распределение р. з. э. в обоих массивах исследовалось по средним пробам, составленным из 6—12 образцов для массива Сандык [15] и из 15—25 проб для Вишневогорского массива, которые соответствовали главным типам пород, слагающим массивы.

В двухфазном массиве Сандык (табл. 4, [2,15]) породы I фазы заметно обогащены иттриевой группой р. з. э.  $\left(\frac{\Sigma Ce}{\Sigma Y} = 3,3\right)$  по сравнению с породами II фазы  $\left(\frac{\Sigma Cl}{\Sigma Y} = 5,9\right)$ . Содержание р. з. э. возрастает от I ( $25 \cdot 10^{-3}\%$   $TR_2O_3$ ) к II фазе ( $46 \cdot 10^{-3}\%$   $TR_2O_3$ ).

Отмеченная эволюция состава и содержания р. з. э. коррелируется с изменением химизма фаз — уменьшением степени меланократовости (возрастание параметра  $a$  и падение  $b$ , по А. Н. Заварицкому [1, 4]).

Миаскиты Вишневых гор характеризуются отчетливым преобладанием цериевой группы р. з. э.  $\left(\frac{\Sigma Ce}{\Sigma Y} = 6,5, \text{ табл. } 5\right)$ , что соответствует лейкократовому составу этого типа нефелиновых сиенитов [13].

Весьма интересно заметное накопление р. з. э. в реакционной зоне биотитовых и эгирин-авгитовых сиенитов ( $40 - 50 \cdot 10^{-3}\%$   $TR_2O_3$ ). Причем состав р. з. э. обоих типов сиенитов отличается еще более резким преобладанием легких лантаноидов  $\left(\frac{\Sigma Cl}{\Sigma Y} = 10 - 11, \text{ табл. } 5\right)$ .

Таблица 4

Содержание редкоземельных элементов в интрузивных фазах  
массива Сандык  
(в  $n \cdot 10^{-3}$  %) [1, 15]

Элемент	I фаза щелочные габброиды и щелочноземель- ные сиениты	II фаза щелочные и нефе- линовые сиениты	Среднее для массива *
La	4,0	8,3	4,9
Ce	7,5	16,0	9,3
Pr	0,95	1,7	1,1
Nd	3,8	6,7	4,4
Sm	0,8	1,2	9,0
Gd	0,65	0,75	0,7
Dy	0,45	0,50	0,48
Er	0,30	0,30	0,30
Yb	(0,30)	(0,30)	0,30
Y	3,0	3,3	3,1
TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25	46	30
$\Sigma$ Ce			
$\Sigma$ Y	3,3	5,9	4,7

\* Среднее рассчитано с учетом площади распространения пород

Таблица 5

Состав и содержание редкоземельных элементов в породах Вишневых гор  
(в  $n \cdot 10^{-3}$  %)

Элемент	Миаскиты	Биотитовые сиениты	Эгирин-авгитовые сиениты	Гранито-гнейсы
La	3,6	11	10	16
Ce	5,7	17	19	30
Pr	0,57	2,0	2,5	2,9
Nd	1,9	5,0	5,8	9,9
Sm	0,32	1,0	1,0	1,4
Gd	0,23	—	—	1,2
Dy	0,22	—	0,40	1,1
Ho	—	—	—	0,50
Er	0,11	—	0,23	0,45
TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16	45	49	80
$\Sigma$ Ce				
$\Sigma$ Y	6,5	10	11	7,1

Таким образом, в двух интрузиях миаскитового типа наблюдается четкое преобладание цериевой группы в составе р. з. э. пород, причем на примере массива Сандык проявлена тенденция к накоплению к концу магматической дифференциации цериевой группы (рис. 1, в).

### 3. Щелочные интрузии промежуточного типа

Хибинский массив (Кольский полуостров) представляет собой многофазную интрузию нефелиновых сиенитов [10, 12], химический состав которых, согласно Л. С. Бородину [7] и А. В. Галахову [9], весьма близок и

соответствует для большинства фаз нефелиновым сиенитам с  $K_{\text{агп}} \approx 1$  и отношением  $K_2O/Na_2O < 1$ . По химизму выделяется фаза рисчорритов с отношением  $K_2O/Na_2O > 1$ .

Исследование р. з. э. в главных типах пород, слагающих Хибинский массив (табл. 6), показало, что для нефелиновых сиенитов массива характерно сравнительно небольшое колебание состава р. з. э. ( $\frac{\Sigma Ce}{\Sigma Y} = 2,6 - 8,5$ ). При этом, если для большинства фаз отношение  $\frac{\Sigma Ce}{\Sigma Y} = 4,0 - 5,0$ , то рисчорриты и некоторые жильные разновидности пород других фаз выделяются по некоторому обогащению иттриевой группой ( $\frac{\Sigma Ce}{\Sigma Y} = 2,6 - 3,1$ ). Для рисчорритов намечаются также более низкие содержания р. з. э. ( $15 - 29 \cdot 10^{-3}\%$   $TR_2O_3$ ), чем в среднем для остальных фаз ( $40 - 60 \cdot 10^{-3}\%$   $TR_2O_3$ )<sup>1</sup>.

Таким образом, в целом для лейкократовых пород Хибинского массива характерно четкое преобладание цериевой группы р. з. э., при этом близкие по химизму фазы имеют и близкие составы и содержание р. з. э.

#### 4. Общие закономерности распределения редкоземельных элементов в щелочных породах

Приведенный фактический материал по р. з. э. в щелочных массивах позволяет наметить общие черты и выявить различия в характере распределения р. з. э. при магматической дифференциации щелочных расплавов.

1. Во всех изученных массивах обнаружена дифференциация р. з. э. по магматическим фазам (и внутри фаз)<sup>2</sup>, при этом колебания состава р. з. э. между фазами отдельных массивов сравнительно близки. Так, изменение отношения  $\frac{\Sigma Ce}{\Sigma Y}$  в Ловозерском массиве от 6,5 до 1,8; в Хибинском — от 5,5 до 3,1; в массиве Сандык — от 5,9 до 3,3, хотя внутри фаз между разновидностями нефелиновых сиенитов и другими породами различия могут быть гораздо больше.

2. Для агпайтовых и миаскитовых интрузий намечается общая тенденция в распределении р. з. э. в связи с изменениями химического (и минералогического) состава фаз [2]: интрузивные фазы, характеризующиеся максимальными значениями параметра  $a$  (по А. Н. Заварицкому) и соответственно малыми значениями параметров  $b$  для миаскитовых и  $\bar{c} + b$  для агпайтовых, относительно обогащены цериевой группой р. з. э. и, наоборот. Иначе говоря, фазы, сложенные преимущественно лейкократовыми породами, богаты элементами цериевой группы, а в более меланократовых накапливается иттриевая.

То же относится в целом и к массивам, средний состав которых направленно изменяется от агпайтовых к миаскитовым в сторону более интенсивного обогащения цериевой группой: для Ловозерского массива отношение  $\frac{\Sigma Ce}{\Sigma Y} = 4,0$ ; для Хибинского — около 4,5; для массива Сандык — 4,7; для Вишневогорского — около 7,0.

Следует отметить, что корреляция между составом р. з. э. и соотношением петрогенных элементов выдерживается для изученных массивов в отношении фаз (и массивов), а не отдельных разновидностей нефелиновых сиенитов и других пород внутри фаз, где могут встречаться и обратные соотношения [2].

<sup>1</sup> Положение рисчорритов в ряду дифференциации Хибинского массива, однако, весьма спорно: есть мнения о том, что эти породы представляют собой наиболее молодую фазу массива; другие геологи предполагают метасоматический генезис рисчорритов.

<sup>2</sup> Примеры дифференциации р. з. э. внутри фаз см. [5, 6, 15].

Состав и содержание редкоземельных элементов в породах Хибинского массива

Комп- лексе	№ пробы	Название породы	Место взятия пробы	La Nd	Ce Nd	Pr Nd	Sm Nd	Gd Nd	Tb Nd	Dy Nd	Ho Nd	Er Nd	Yb Nd	Y Nd	$\frac{\sum Ce}{\sum Y}$	$\frac{TR_2O_3}{n \cdot 10^{-3} \%}$
I	5008	Сленит-порфир	Цирк горы Юмьчорр . . .	1,3	2,3	0,26	0,17	0,13	0,05	0,10	0,06	0,05	0,05	0,7	4,5	120
II	631	Хибинит массивный	Гора Вудьявчорр . . . . .	0,9	1,9	0,24	0,16	0,10	—	0,07	—	0,05	0,05	0,5	5,1	95
	5127	То же	Юмьчорр . . . . .	1,2	2,0	0,27	0,16	0,12	0,03	0,10	0,03	0,04	0,05	0,6	5,2	70
	5086	Хибинит пегматоидный	» Ловчорр . . . . .	1,1	2,0	0,25	0,18	0,13	—	0,11	—	0,06	0,05	0,7	4,2	47
III	5084	Хибинит трахитоидный	» Айкуайвентчорр . . .	1,2	2,0	0,24	0,18	0,14	—	0,08	—	0,05	0,03	—	5,5	73
	5083	Хибинит мелкозернистый жиль- ный	» . . . . .	1,3	2,3	0,26	0,20	0,18	0,06	0,21	0,05	0,10	(0,12)	(1,3)	2,6	73
IV	611	Рисчоррит	» Юкспор . . . . .	1,4	2,4	0,26	0,16	0,16	0,05	0,22	0,05	0,11	—	(1,1)	(3,1)	29
	5046	То же	» Поачвумчорр . . . . .	1,6	2,3	0,30	0,20	0,20	—	0,23	—	0,10	—	—	(3,1)	15
V	5028	Ййолит	» Расвумчорр . . . . .	1,1	2,1	0,26	0,19	0,14	—	0,15	—	0,05	0,06	—	(4,0)	160
	5060	Ййолит-уртит	Река Лявонок . . . . .	1,2	2,2	—	0,20	—	—	—	—	—	—	—	(3,5)	—
	5026	Уртит	Плато Расвумчорр . . . . .	1,3	2,2	0,26	0,20	0,13	0,04	0,16	0,05	0,07	0,09	1,0	3,2	80
	5029	То же	» . . . . .	1,5	2,5	0,26	0,16	0,14	—	0,07	—	0,03	—	—	(8,0)	28
VI	5040	Среднезернистый нефелиновый сленит	Гора Куэльпор . . . . .	2,0	3,2	0,33	0,16	0,15	—	0,08	—	—	—	—	(8,5)	33
VII	5034	Мелкозернистый гнейсовидный нефелиновый сленит	Долина Гакмана . . . . .	1,7	2,6	0,25	0,15	0,12	—	0,07	—	0,05	—	0,5	6,5	53
	609	То же	Гора Юкспор . . . . .	1,5	2,4	0,27	0,18	0,17	—	0,22	—	0,13	—	—	(3,0)	—
VIII	16.X	Фойяит трахитоидный	» Юкспор . . . . .	1,2	2,1	0,21	0,17	0,11	—	0,12	0,04	0,05	—	—	5,0	—
	608	То же	» . . . . .	1,8	2,6	0,25	0,14	0,10	—	0,09	—	0,05	0,08	0,6	6,0	65
	5144	Фойяит крупнозернистый	Возвышенность Шаднон . . . . .	2,7	3,9	0,34	0,16	0,10	—	0,10	0,03	0,10	0,16	1,5	4,1	45
	5151	Фойяит жильный	Река Майвальстаюк . . . . .	1,1	2,3	0,27	0,21	—	—	—	—	—	—	—	(3,5)	—
IX	5130	Тингуаит	Гора Коашкар . . . . .	2,2	2,9	0,26	0,10	0,06	—	0,04	—	0,02	—	—	18	52

3. Состав р. з. э. щелочных массивов, несмотря на значительные колебания внутри фаз, отличается от среднего для земной коры ( $\frac{\sum Ce}{\sum Y} = 2,8$ ) более резким преобладанием цериевой группы [3].

Это подтверждается также дополнительно проведенным анализом нефелиновых сиенитов и сиенитов массивов Золотого, Дякого и Ыллымах (Центральный Алдан), Сахарийокского и Соустова (Кольский полуостров), массива Турпи (Алайский хребет), Памбакского (Армения), Мериси (Грузия), вариации состава р. з. э. в которых характеризуется изменениями ( $\frac{\sum Ce}{\sum Y} = 2,6 - 10$ , табл. 7).

4. Содержание р. з. э. в щелочных массивах подвержено резким изменениям. Так, среди изученных массивов в миаскитах Вишневых гор, нефелиновых сиенитах Центрального Тянь-Шаня и Алдана среднее содержание р. з. э. лишь в 1,5—2,0 раза превышает кларк р. з. э. для земной коры; в Ловозерском и Илимауссаком массивах — в 10—20 раз, а Хибинский массив занимает промежуточное положение между двумя крайними группами.

5. В ходе становления агпайтовых и миаскитовых щелочных интрузий обнаружена закономерная, но различная эволюция состава р. з. э. по магматическим фазам: для миаскитовых массивов к концу магматической дифференциации намечается обогащение цериевой группой, для агпайтовых — накопление иттриевой группы в конечных фазах.

Таким образом, можно констатировать, что природа щелочного расплава (соотношение петрогенных элементов в нем) существенно влияет на поведение р. з. э. при магматической дифференциации.

Это открывает пути к анализу данного явления.

Рассмотрим теперь закономерности геохимической миграции р. з. э. в сиенитовых и гранитных расплавах.

## II. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ИНТРУЗИВНОМ КОМПЛЕКСЕ ПОВЫШЕННОЙ ЩЕЛОЧНОСТИ

Для исследования поведения р. з. э. в ходе дифференциации магматического очага сиенитового состава был выбран массив Кызыл-Омкул (восточные отроги Киргизского хребта, северный Тянь-Шань). Его строение и состав слагающих пород были описаны недавно Л. Л. Леоновой, Р. Д. Гаврилыным и другими [17] при исследовании распределения урана и тория.

Массив Кызыл-Омкул варисского возраста представлен тремя интрузивными фазами (от древней к молодым): I — крупнопорфировидные и пегматоидные сиениты; II — граносиениты; III — лейкократовые и аляскитовые граниты.

Породы всех трех фаз преимущественно сложены калиевым полевым шпатом (от 25 до 95%); содержание темноцветных в сиенитах и граносиенитах близко к 10%, в гранитах — падает до десятых долей процента и т. д. [17]. Как видно, для химизма сиенитов, граносиенитов и гранитов характерной чертой является обогащение калием ( $K_2O/Na_2O = 2-3$ ).

Исследование распределения р. з. э. по фазам массива (средние данные для которых приведены в табл. 8) показало, что по составу р. з. э. сиениты и граносиениты довольно близки ( $\frac{\sum Ce}{\sum Y} = 3,0$  и 2,4 соответственно), в то время как в самой молодой фазе лейкократовых гранитов наблюдается четкое относительное обогащение цериевой группой р. з. э. ( $\frac{\sum Ce}{\sum Y} = 12$ ) по сравнению с первыми двумя фазами.

Состав и содержание редкоземельных элементов в породах различных массивов

Порода	Район, массив	La Nd	Ce Nd	Pr Nd	Sm Nd	Gd Nd	Tb Nd	Dy Nd	Ho Nd	Er Nd	Yb Nd	Y Nd	$\frac{\sum Ce}{\sum Y}$	$\frac{\%}{\text{н.н.}} \cdot 10^2$
Лейцитовые и другие щелочные породы	Армения, Памбакский . . .	0,65	1,4	0,23	0,24	0,17	—	0,18	—	0,08	—	0,8	2,3	—
То же	» . . . . .	1,4	2,4	0,30	0,19	0,15	—	0,12	—	—	—	—	3,1	—
Гидротермально измененные щелочные порфиры и их туфобрекчии	» . . . . .	1,3	2,2	0,27	0,19	—	—	—	—	—	—	—	2,9	80
То же	» . . . . .	1,5	2,4	0,31	0,26	0,23	—	0,19	—	0,12	—	1,0	3,0	70
Туфобрекчии щелочных порфиров	» . . . . .	2,2	2,9	0,32	0,18	—	—	—	—	—	—	—	(8)	90
То же	» . . . . .	5,6	7,3	0,43	0,12	—	—	—	—	—	—	—	(40)	—
Снигто-диорит	Грузия, Аджария, Мериси	0,7	1,6	0,26	0,21	0,26	—	0,21	—	0,18	—	—	1,6	—
Снигит	То же . . . . .	1,0	1,8	0,26	0,24	0,26	—	0,20	—	0,16	0,14	1,6	1,9	56
Нефелиновый сиегит	Центральный Алдан, Золотой . . . . .	1,3	2,3	0,26	0,18	0,13	—	0,06	—	—	—	—	6,0	35
То же	То же, Дикий . . . . .	1,3	2,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	19
»	То же, Блльмах . . . . .	2,1	2,9	0,36	0,25	—	—	—	—	—	—	—	(8)	21
»	Кольский полуостров, Соустов . . . . .	2,2	3,6	0,34	0,18	0,14	—	0,19	—	0,14	—	—	4	—
»	» . . . . .	2,1	3,1	0,29	0,14	—	—	—	—	—	—	—	8,0	—
»	» Сахарийок . . . . .	1,9	3,0	0,31	0,15	0,11	0,04	0,17	0,05	0,15	0,18	1,6	2,7	—
»	» . . . . .	1,1	2,2	0,27	0,18	0,14	0,05	0,11	0,04	0,07	0,10	1,4	3,2	—
»	Алайский хребет, Турни . . . . .	1,1	2,1	0,28	0,23	0,17	0,04	0,18	0,05	0,07	—	0,7	3,7	36
»	То же . . . . .	1,4	2,4	0,27	0,20	0,15	—	0,18	0,05	0,09	—	1,0	3,2	32
Альбитит	» . . . . .	0,9	1,9	0,25	0,31	0,17	—	0,24	0,07	0,09	—	1,1	2,6	25

Таблица 8

Содержание редкоземельных элементов в интрузивных фазах  
массива Кзыл-Омпул  
(в  $10^{-3}$  %)

Элемент	I фаза сиениты	II фаза граносиениты	III фаза аляски- товые граниты
La	4,7	4,1	8,0
Ce	9,4	8,8	12,0
Pr	1,2	1,3	1,2
Nd	4,5	5,2	3,3
Sm	1,0	1,3	0,33
Gd	0,77	1,1	0,26
Dy	0,85	0,9	0,16
Er	0,40	0,52	0,10
Yb	0,36	0,51	0,10
Y	4,0	5,0	1,0
TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33	35	30
$\frac{\Sigma Ce}{\Sigma Y}$	3,0	2,4	12

Эволюция состава р. з. э. в массиве Кзыл-Омпул (рис. 1, 2) оказалась, таким образом, аналогичной дифференциации р. з. э. по фазам щелочного массива Сандык. Следует отметить, что для массива Сандык также отмечается преобладание калия над натрием в химическом составе фаз.

### III. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ГРАНИТОИДАХ ГЕОСИНКЛИНАЛЬНОГО ТИПА ДИФФЕРЕНЦИАЦИИ

В магматическом комплексе гранитоидов Сусамырского батолита (Центральный Тянь-Шань) было исследовано распределение многих редких, рудных и рассеянных элементов (Li, Pb, Tl, Zn, U, Ge, Th и др.) [16, 21].

По данным Л. В. Таусона с сотрудниками [21], Сусамырский батолит сформировался в три интрузивные фазы (от древней к молодым): I — штоки и ксенолиты габбро-диоритов и диоритов; II — гранодиориты, тоналиты, граниты и адамелиты; III — лейкократовые граниты. Этот комплекс имеет жильную серию аплитов, жильных гранитов и гранит-аплитов.

По химическому составу породы трех фаз относятся к нормальному ряду. От I к III фазе возрастает содержание щелочей и резко падает концентрация Ca, Mg, Fe и Ti; соответственно постепенно изменяются параметры  $a$ ,  $c$  и  $v$  (по А. Н. Заварицкому).

Исследование р. з. э. в породах батолита (включая аплиты) показало, что состав р. з. э. внутри фаз довольно близкий при резком различии между фазами (табл. 9). При этом породы I и III фаз, и особенно аплиты, характеризуются относительным обогащением иттриевой группой р. з. э. ( $\frac{\Sigma Ce}{\Sigma Y} = 1,9; 2,0; 0,3$  соответственно) по сравнению с главной II фазой ( $\frac{\Sigma Ce}{\Sigma Y} = 5,8$ ).

Эволюция состава р. з. э. в ходе магматической дифференциации при формировании Сусамырского батолита представляет сложную картину. Наблюдается две тенденции: накопление цериевой группы от основных-средних пород к кислым (переход от I ко II фазе) и постепенное обогаще-

Таблица 9

Средний состав редкоземельных элементов интрузивных фаз гранитоидов  
Сусамырского батолита  
(в  $n \cdot 10^{-3} \%$ )

Элементы	Сусамырский батолит				
	I фаза	II фаза	III фаза	аплиты	среднее для батолита *
La	4,5	9,2	6,3	1,0	8,7
Ce	9,0	17	12	2,2	16
Pr	1,3	2,0	1,4	—	1,9
Nd	4,7	6,6	5,3	2,0	6,4
Sm	1,2	1,1	1,3	1,0	1,1
Gd	1,1	0,7	1,2	1,3	0,78
Tb	0,31	—	0,32	—	—
Dy	1,1	0,67	1,1	2,2	0,73
Ho	0,38	—	0,42	—	—
Er	0,57	0,34	0,74	1,5	0,40
Yb	0,65	0,32	0,74	1,7	0,38
Y	0,64	3,6	7,5	15	4,2
TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38	49	44	34	48
$\frac{\Sigma Ce}{\Sigma Y}$	1,9	5,8	2,0	0,3	4,7

\* С учетом распространенности фаз.

ние иттриевой группой р. з. э. в ряду пересыщенных кремнекислотой фаз (от II к III и аплитам).

Следовательно, изменение состава р. з. э. по фазам батолита не может быть просто сопоставлено с монотонным изменением характера химизма — возрастанием содержания SiO<sub>2</sub> и «лейкократовости» к концу магматической дифференциации. Нельзя не отметить, что картина распределения р. з. э. в Сусамырском батолите качественно напоминает эволюцию р. з. э. в Илимауссакском щелочном массиве (рис. 1, б и 1, д).

#### IV. ДВА НАПРАВЛЕНИЯ

##### В ЭВОЛЮЦИИ СОСТАВА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ — ГЛАВНАЯ ЧЕРТА ИХ ГЕОХИМИИ НА МАГМАТИЧЕСКОМ ЭТАПЕ

Установление характера дифференциации р. з. э. в щелочных массивах, сиенитовом комплексе и гранитоидах позволяет выявить основные пути разделения р. з. э. в магматическом процессе.

Из рисунка 1 видно, что в эволюции состава р. з. э. по интрузивным фазам различных массивов отчетливо проявлено два направления: первое — накопление цериевой группы р. з. э. в более молодых интрузивных фазах массивов Сандык, Кзыл-Омпул, в средних фазах (по отношению к ранней) или Илимауссакского и Сусамырского батолитов; второе — накопление иттриевой группы р. з. э. в конечных фазах Ловозерского массива, а также Илимауссакского и Сусамырского батолитов.

Для известково-щелочной серии батолита Южной Калифорнии Нокколдс и Аллен [19] отмечают возрастание содержания иттрия и лантана от габбро и норитов к гранодиоритам, причем лантан фиксируется лишь в последних. Это дает основание предполагать увеличение отношения  $\frac{\Sigma Ce}{\Sigma Y}$  от основных пород к более поздним гранодиоритам. В ряду дифференциации

Южно-Калифорнийского батолита, таким образом, проявлена первая тенденция — накопление цериевых р. з. э. в более молодой фазе.

С другой стороны, исследование р. з. э. в аксессуарных минералах из пород гранитного и щелочного (более позднего) магматических комплексов Восточной Тувы, выполненное А. С. Павленко, Э. Е. Вайнштейном и Н. В. Туранской [20], показало преимущественное развитие иттриевых минералов и обогащение тяжелыми лантаноидами одноименных комплексных<sup>1</sup> минералов в породах самой молодой второй фазы щелочного комплекса по сравнению с ранними гранитами и сиенитами первой фазы этого же комплекса. Эти данные косвенно свидетельствуют о накоплении иттриевой группы р. з. э. к концу магматической эволюции в монцитонитовой формации гранитоидов Восточной Тувы и соответствуют второму направлению в эволюции р. з. э. на магматическом этапе.

Работами Э. Е. Вайнштейна, А. И. Тугаринова и Н. В. Туранской [8], а затем В. В. Ляховича и Р. Л. Баринского [18] по определению р. з. э. в аксессуарных минералах из гранитов и гранитных пегматитов было показано также, что в одноименных минералах из пегматитов происходит накопление иттриевой группы р. з. э. по сравнению с гранитами.

Накопление иттриевой группы р. з. э. в конечных дифференциатах гранитоидов косвенно подтверждают исследования А. В. Костерина (1961 г., с нашим участием). Так, с лейкократовыми гранитами связан интенсивный вынос р. з. э. преимущественно иттриевой группы во вмещающие породы, что было отмечено А. В. Костериным для двух районов (Тянь-Шань и Восточная Сибирь). Анализы р. з. э. аляскитовых гранитов и вмещающих роговиков, гранофилов и прочих, выполненные по образцам А. В. Костерина для одного из районов, представлены в табл. 10. Как видно, отношение  $\frac{\Sigma Ce}{\Sigma Y}$  уменьшается от гранитов ко вмещающим породам с 3,4—7,3 до 0,4—1,2.

Приведенные примеры разделения р. з. э. в интрузивных фазах разнообразных по типу магматических расплавах (щелочные, кислые и т. д.) на разных стадиях формирования этих фаз (породы, пегматиты и т. д.)

Таблица 10

Вынос редкоземельных элементов иттриевой группы во вмещающие породы из аляскитовых гранитов, Тянь-Шань  
( $\Sigma TR=100\%$ )

Элемент	Аляскитовый гранит	Грейзенизированный гранит	Роговики	Ортоклазиты	«Серый гранофир»	
La	21,8	24,5	13,8	12,1	8,8	7,0
Ce	41,0	31,8	26,9	27,7	15,5	13,6
Pr	4,9	3,6	3,6	1,9	—	—
Nd	17,5	14,8	14,5	12,1	8,8	7,0
Sm	3,7	2,8	4,2	0,4	4,6	2,6
Gd	1,8	1,5	3,8	1,3	5,0	3,6
Tb	—	—	1,0	0,6	—	—
Dy	1,4	3,0	4,2	3,6	4,4	6,3
Ho	—	—	1,0	0,9	—	—
Er	0,5	1,2	2,0	2,9	4,2	4,4
Yb	0,4	1,2	1,7	4,1	2,8	2,5
Y	7,0	15,5	23,5	32,0	46	53
$\frac{\Sigma Ce}{\Sigma Y}$	7,3	3,4	1,7	1,2	0,64	0,40

<sup>1</sup> Комплексных в отношении р. з. э.

для различных регионов и провинций вполне определенно характеризуют наличие двух направлений в эволюции р. з. э. на магматическом этапе: относительное (а часто и абсолютное) накопление легких или тяжелых лантаноидов к концу магматической дифференциации.

Это явление обратимости в относительной подвижности р. з. э., впервые обнаруженное при изучении щелочных массивов [1], следует рассматривать, таким образом, как типичное для геохимии р. з. э. в магматическом процессе.

Анализ факторов, обуславливающих два направления в разделении р. з. э. на магматическом этапе будет сделан в отдельном сообщении.

*Институт геохимии и аналитической химии  
им. В. И. Вернадского АН СССР*

### Л и т е р а т у р а

1. Балашов Ю. А. Эволюция состава и содержания редкоземельных элементов в интрузивных фазах Ловозерского щелочного массива. — Геохимия, 1962, № 3.
2. Балашов Ю. А. Закономерности распределения редкоземельных элементов в щелочных горных породах. Канд. дисс. ГЕОХИ АН СССР, 1962.
3. Балашов Ю. А. Закономерности распределения редкоземельных элементов в земной коре. — Геохимия, 1963, № 2.
4. Балашов Ю. А., Туранская Н. В. Особенности состава редкоземельных элементов в эвдиалитах и лопаритах Ловозерского массива. — Геохимия, 1960, № 2.
5. Балашов Ю. А., Туранская Н. В. Закономерности распределения редкоземельных элементов в породах дифференцированного комплекса Ловозерского щелочного массива в связи с некоторыми вопросами генезиса этого комплекса. — Геохимия, 1960, № 8.
6. Балашов Ю. А., Туранская Н. В. Редкоземельные элементы в эвдиалитовом комплексе Ловозерского щелочного массива. — Геохимия, 1961, № 12.
7. Бородин Л. С. К геохимии Хибинского щелочного массива. — Труды ИМГРЭ АН СССР, 1957, вып. 1.
8. Вайнштейн Э. Е., Тугаринов А. И., Туранская Н. В. О закономерностях в распределении редких земель в некоторых минералах. — Геохимия, 1956, № 2.
9. Галахов А. В. Рисчорриты Хибинского щелочного массива. Изд-во АН СССР, 1959.
10. Галахов А. В. Геолого-петрографический очерк Хибинского щелочного массива и задачи дальнейших научных исследований. — В сб.: «Вопросы геологии, минералогии и петрографии Хибинских тундр». М. — Л., Изд-во АН СССР, 1961.
11. Герасимовский В. И., Лебедев В. И. О соотношении стронция и кальция в породах Ловозерского массива. — Геохимия, 1958, № 6.
12. Елисеев Н. А., Ожинский И. С., Володин Е. Н. Геологическая карта Хибинских тундр. — Труды Ленингр. геол. управл., ГОНТИ, 1939, вып. 19.
13. Еськова Е. М., Мухитдинов Г. Н., Халезова Е. Б. Некоторые особенности химико-минералогического состава пород Вишневых гор. — Труды ИМГРЭ АН СССР, 1959, вып. 3.
14. Злобин Б. И. Петрографический очерк и петрохимия щелочной интрузии гор. Сандык. — Изв. АН СССР, серия геол., 1960, № 2.
15. Злобин Б. И., Балашов Ю. А. О распределении и соотношении редкоземельных элементов в щелочной плюмазитовой серии эссексита — нефелинового сиенита. — Геохимия, 1961, № 9.
16. Леонова Л. Л. Распределение тория в минералах гранитоидов Сусамырского батолита. — Геохимия, 1962, № 6.
17. Леонова Л. Л., Гаврилин Р. Д., Багреев В. В. Поведение урана и тория в интрузивном комплексе повышенной щелочности (на примере массива Кзыл-Омпул, Северный Тянь-Шань). — Геохимия, 1961, № 12.
18. Ляхович В. В., Баринский Р. Л. Особенности состава редких земель в аксессуарных минералах гранитоидов. — Геохимия, 1961, № 6.
19. Нокколд С. Р., Аллен Р. Геохимические наблюдения. Изд-во иностр. лит-ры, 1958.
20. Павленко А. С., Вайнштейн Э. Е., Туранская Н. В. О некоторых закономерностях поведения редкоземельных элементов и иттрия в магматических и постмагматических процессах. — Геохимия, 1959, № 4.
21. Таусон Л. В. Геохимия редких элементов в гранитоидах. Изд-во АН СССР, 1961.
22. Ussing N. V. Geology of the country around Julianehaab, Greenland. — Meddel on Grönland 1914, 38.

*Э. К. Герлинг, Ю. А. Шукбляков, Т. В. Кольцова,  
Н. И. Матвеева, С. С. Яковлева*

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОЗРАСТА ЗЕМЛИ  
ПО ДРЕВНЕЙШИМ МИНЕРАЛАМ И ПОРОДАМ**

На основании многочисленных работ, выполненных в последние годы по определению изотопного состава рудного свинца самого разнообразного возраста, были произведены расчеты времени дифференциации земного вещества. Эти вычисления были сделаны несколькими способами. При расчете по первому способу необходимо знать изотопный состав первичного свинца, соответствующий моменту дифференциации земного вещества. В качестве первичного свинца использовался изотопный состав свинца из метеорита Каньон Дьявола, исследованного Паттерсоном [15] и И. Е. Стариком [9]. Второй способ не требует знаний изотопного состава первичного свинца и носит название метода изохрон. Этот метод был предложен в 1947 г. Гаутермансом [14]. Некоторые исследователи производят вычисление возраста земной коры, экстраполируя ход изменения изотопного свинца до нуля. В этом случае получается предельное значение для возраста земной коры.

Ряд ученых считают, что дифференциация Земли происходила сразу же после ее образования, и поэтому полученное значение можно отождествлять с возрастом Земли. Такой точки зрения придерживается И. Е. Старик, Фаркуар и другие. В таблице 1, заимствованной нами из статьи И. Е. Старика и Э. В. Собоновича [4], приведены результаты вычислений, сделанные различными исследователями.

Таблица 1

**Абсолютный возраст Земли и земной коры**

Автор	Год определения	Возраст, млрд. лет	Примечание
И. Е. Старик . . . . .	1937	5,0	Возраст земли
Косци . . . . .	1943	5,33	» земного вещества
Джеффрис . . . . .	1948	4,0	Возраст земной коры
Алфер, Герман . . . . .	1951	5,3	» Земли
А. П. Виноградов и др.	1953	4,9	» земной коры
Гаутерманс . . . . .	1953	4,5	» земной коры
Гейс . . . . .	1954	5,0	» Земли
Э. К. Герлинг и К. Г. Рик	1956	4,5	» земной коры
Фаркуар . . . . .	1956	3,9	» Земли
Нир, Гейс, Фаркуар . . .	1956	4,1	» »
Гаутерманс . . . . .	1957	4,5	» »

О времени образования земной коры и Земли в целом можно также судить, исходя из возраста минералов древнейших участков Земной коры. В настоящее время известны участки Земной коры, возраст которых достигает значений  $3000 \cdot 10^6$ — $3600 \cdot 10^6$  лет. Такие древние минералы были найдены на Кольском полуострове [7], в Швеции и на Украине [1, 6]. Эти значения были получены К/Аг методом на слюдах из гнейсов, гранитов, пегматитов и на роговых обманках, тогда как максимальные значения, полученные по свинцовому методу, составляют  $2700 \cdot 10^6$ — $2800 \cdot 10^6$  лет.

Если считать, что возраст земной коры установлен достаточно надежно в  $4500 \cdot 10^6$ — $5000 \cdot 10^6$  лет по изотопному свинцовому методу, то возникает вопрос, почему на Земле не удастся обнаружить минералы и породы с таким возрастом. Можно было предположить, что отсутствие таких древних минералов связано с влиянием более поздних наложенных процессов мигматизации, гранитизации и метаморфизма, омоловивших большую часть наиболее древних участков земной коры.

Под влиянием наложенных процессов слюды перекристаллизуются, теряя полностью радиогенный аргон и большую часть радиогенного стронция, накопленного ими ранее. Возрастные значения, полученные на таких слюдах, указывают лишь на время, прошедшее с момента окончания этих наложенных процессов. Как показал опыт многих исследователей, в целом ряде районов слюды гнейсов и даже гранитов подверглись омоложению. Такому омоложению особенно подвержены древнейшие породы докембрийского возраста. Под влиянием наложенных процессов изменяются и урановые и ториевые минералы, на которых производится определение возраста по свинцовому методу. В таких условиях минералы метаморфизуются, теряя при этом значительное количество радиогенного свинца и урана. Обычно принято считать, что отношение  $Pb^{207}/Pb^{206}$  наименее чувствительно к потере свинца и урана минералами. Это справедливо для тех случаев, когда потеря свинца и урана имела место в сравнительно недавнее время. Если же потеря свинца в очень древних минералах имела место  $2000 \cdot 10^6$ — $2500 \cdot 10^6$  лет тому назад, то разница между значением возраста, вычисленным по отношению  $Pb^{207}/Pb^{206}$  и действительным, достигает значительной величины. Это можно видеть из рис. 1. На этом графике по оси абсцисс отложена потеря свинца в процентах, имевшая место  $2000 \times 10^6$  лет тому назад для минералов с возрастом  $4000 \cdot 10^6$ ,  $5000 \cdot 10^6$  и  $6000 \times 10^6$  лет, а по оси ординат — вычисленный по  $Pb^{207}/Pb^{206}$  возраст. Как видно из графика, с увеличением потерь свинца увеличивается разница между вычисленным и действительным возрастом минерала. При потере 80% свинца эта разница составляет  $1000 \cdot 10^6$  лет для минерала с возрастом в  $4000 \cdot 10^6$  лет. Исходя из всего выше изложенного, можно думать, что наложенные процессы устанавливают пределы существования минералов

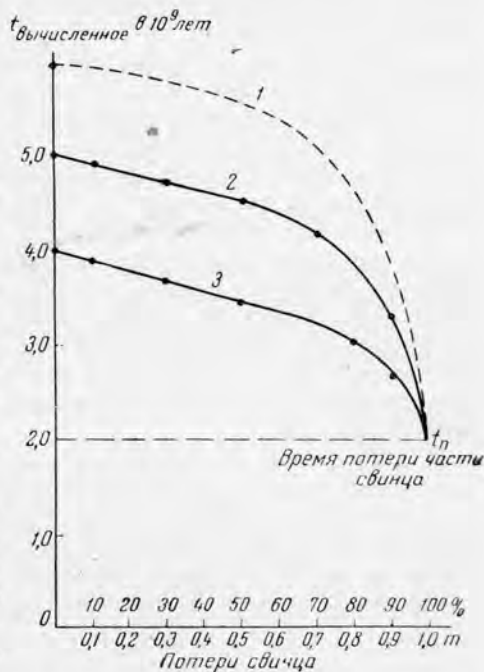


Рис. 1. Влияние потерь свинца на истинный возраст минералов.

Кривые отвечают истинному возрасту: 1 —  $6 \cdot 10^9$  лет; 2 —  $5 \cdot 10^9$  лет; 3 —  $4 \cdot 10^9$  лет

и пород в неизмененном состоянии. Здесь следует напомнить, что эта мысль была впервые высказана еще в 1935 г. В. И. Вернадским [2]. Он считал, что в биосфере мы встретимся с пределом возможного существования древнейших неизменных участков суши, т. е. таких, которые в течение геологического времени не подвергались новому геологическому процессу, разрушившему установившиеся в минералах соотношения между материнским элементом и продуктом его распада. Этот предел существования пород и минералов в неизмененном состоянии В. И. Вернадский назвал уровнем метаморфизма. Для элюдов и радиоактивных минералов, содержащих как уран, так и торий, уровень метаморфизма, по-видимому, близок к значению  $3000 \cdot 10^6$ — $3600 \cdot 10^6$  лет. Если это так, то следовало бы выяснить, нет ли в земной коре таких пород и минералов, которые были бы более устойчивыми по отношению к наложенным позднейшим геологическим процессам и уровень метаморфизма которых был бы расположен древнее катархейского времени в  $3600 \cdot 10^6$  лет.

Можно было предположить, что основные породы, в состав которых входят оливины, пироксены, роговые обманки и основные плагиоклазы, окажутся более устойчивыми к влиянию поздних геологических процессов, а поэтому они сохранятся в неизмененном состоянии более длительное время. Все эти минералы имеют плотное строение, а поэтому диффузия аргона в них должна быть исключительно затруднена. Основные породы, как известно, лучше сохраняют радиогенный гелий, чем породы гранитного состава.

Исследования неизменных основных пород, проведенные нами в 1961—1962 гг. [5], подтвердили наше предположение. Эти результаты были доложены в 1961 г. на X сессии Комиссии по определению абсолютного возраста геологических формаций. В последнее время нами были получены еще несколько новых значений, превышающих  $3600 \cdot 10^6$  лет. В таблице 2 сведены образцы с возрастом от  $4000 \cdot 10^6$  до  $6500 \cdot 10^6$  лет. Как

Таблица 2

Абсолютный возраст основных и ультраосновных пород Карелии и Кольского полуострова

Наименование и местонахождение	Возраст в $10^6$ лет
Лейкократовый габбро-норит, Карелия, Кивакка . . . . .	4150
Перидотит, там же . . . . .	5300
Плагиоклазовый оливинит, там же . . . . .	3820
Габбровый массив Главного хребта Монче-тундры . . . . .	4030
Пироксен, эгириин из сиенита, Кольский полуостров . . . . .	5200
Биотит, Кольский полуостров . . . . .	1800
Гиперстен и диопсид, Алдан, р. Пенгра . . . . .	4520
Биотит, там же . . . . .	2590
Перидотит, Кольский полуостров, гора Ниттис, скв. 997 . . . . .	5200
Перидотит, там же, скв. 995 . . . . .	6570
Пироксенит, там же . . . . .	6500

видно из таблицы, возрастные значения, превышающие  $3600 \cdot 10^6$  лет были получены на образцах пород и минералов с Кольского полуострова, Карелии и Алдана. Так, например, для габбро-норита хр. Монча было получено значение возраста  $4030 \cdot 10^6$  лет, а для перидотита массива Кивакка в Северной Карелии —  $5300 \cdot 10^6$  лет. Гиперстен, извлеченный из

кристаллического сланца в районе р. Иенгра, дал возраст  $4520 \cdot 10^6$  лет. Большинство значений получено для образцов, взятых из естественных обнажений. В этой же таблице приведены данные, полученные на слюдах. Как видно, возрастные данные, полученные для слюд, в некоторых случаях значительно меньше значений, полученных на пироксенах, что следует объяснить влиянием наложенных процессов, т. е. более молодым возрастом слюды. С целью проверки значения возраста в  $5200 \cdot 10^6$  лет, полученного на пироксене из сиенита с Кольского полуострова, была сделана попытка определить возраст породы в целом стронциевым методом. Эта попытка, однако, кончилась неудачно.

В сиените было найдено  $1,21 \cdot 10^{-3}$  г/г стронция обычного изотопного состава, при содержании  $Rb^{87}$ , равном  $1,7 \cdot 10^{-5}$  г/г. Как показал расчет, количество радиогенного  $Sr^{87}$ , образовавшегося в породе за  $5000 \cdot 10^6$  лет, должно было составлять примерно 1% от общего содержания  $Sr^{87}$  в образце. Такое изменение в содержании изотопа  $Sr^{87}$  находилось в пределах точности изотопного определения на масс-спектрометре, а поэтому не могло быть установлено экспериментально.

На двух образцах основных пород были определены значения возраста, достигающие  $6500 \cdot 10^6$  лет. Эти данные были получены на перидотите и пироксените из керна скважины 995 горы Ниттис на Кольском полуострове. На обсуждении этих последних результатов мы остановимся в конце статьи.

Выше приведенные данные являются реальными только в том случае, если в исследованных образцах пород и минералов не содержится измеримых количеств окклюдированного аргона. На это было обращено особое внимание в сообщении, сделанном на X сессии Комиссии по определению абсолютного возраста. В этой работе были приведены результаты исследований (выполненных в Лаборатории геологии докембрия и других учреждениях), из которых следовало, что в основных породах не содержится окклюдированного магматического аргона. Особенно наглядно это было видно из данных, полученных для основных интрузий Доверена. Здесь на двух образцах габбро-норита были получены значения возраста  $580 \cdot 10^6$  и  $764 \cdot 10^6$  лет. В перидотитовых прослойках, образовавшихся в результате дифференциации габброидной магмы, практически не удалось обнаружить радиогенного аргона. Содержание радиогенного аргона в этих образцах было примерно на два порядка меньше, чем в породах габбро этого массива, и на три порядка меньше, чем в других породах с возрастом около  $5000 \cdot 10^6$  лет. Для двух образцов биотитов, извлеченных из основных пород массива Доверен, были соответственно получены значения  $778 \cdot 10^6$  и  $730 \cdot 10^6$  лет, что позволяет исключить возможность наличия избыточного аргона в этих основных породах. Не обнаружили окклюдированного аргона Эриксон и Калп [12] в диабазах силла Палисайд, Нью Джерси. Такое же указание мы находим в статье Харта, Фэйрберна, Пинсона и Харлея [13].

Эти исследователи определили возраст трех образцов пироксенов и 10 роговых обманок и ни в одном из них, включая образец пироксена с возрастом в  $100 \cdot 10^6$  лет, не обнаружили окклюдированного аргона. Об отсутствии избыточного аргона в основных породах говорит также совпадение возрастных значений, полученных по биотитам и основным породам. Например, в районе горы Ниттис Мончегорского плутона на основных породах был получен ряд значений около  $3400 \cdot 10^6$  лет, хорошо совпадающих с цифрой возраста в  $3390 \cdot 10^6$  лет, полученной по биотитам из сульфидной жилы № 34 Монче тундры [5]. Древний возраст этих образований подтверждается и по изотопным данным рудного свинца из сульфидов мончегорского рудного поля. При вычислении возраста сульфидов рудного поля мы использовали метод изохрон. На рисунке 2 изображена изохрона, построенная на основании 11 анализов свинца [4]. По тангенсу угла

наклона прямой вычисляется возраст сульфидного оруденения в  $3100 \cdot 10^6$  лет.

В последнее время нами было произведено сопоставление возрастных данных для слюд, амфиболов и пироксенов. Некоторые из этих результатов приведены в табл. 3. Хорошее схождение данных, полученных на различных минералах, говорит об отсутствии окклюдированного аргона в амфиболах и пироксенах. Здесь следует указать, что в некоторых случаях наблюдаются значительные расхождения между данными, полученными на слюдах, роговых обманках и пироксенах, что следует объяснить влиянием наложенных процессов, т. е. более поздней перекристаллизацией или

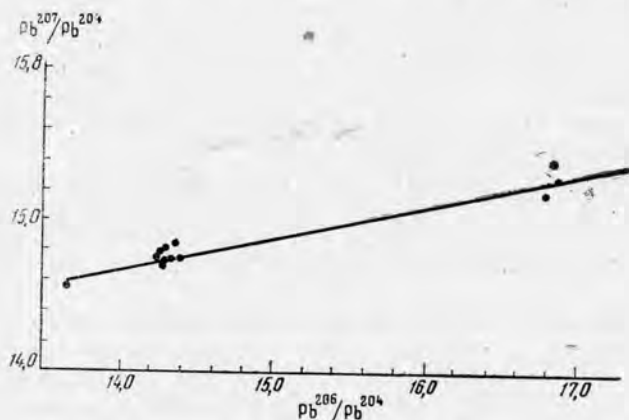


Рис. 2. Изохрона, построенная для рудных свинцов Моче-тундры

кристаллизацией слюды. Эти результаты будут приведены в специальном сообщении. Таким образом, данные полученные целым рядом исследователей, показывают, что как в основных породах, так и в оливинах, пироксенах, роговых обманках и основных плагиоклазах не обнаруживается магматического аргона, окклюдированного ими в процессе кристаллизации.

Для правильной оценки полученных значений необходимо знать как случайные ошибки, вносимые измерениями  $Ar^{40}$  и калия, так и систематические ошибки, вызванные неопределенностью величины констант распада ядра  $K^{40}$ . Цена случайных ошибок измерения  $Ar^{40}$  и калия составляет для древних минералов с возрастом более  $3500 \cdot 10^6$  лет примерно 2—3%. Что же касается систематических ошибок, то они зависят от точности, с которой установлены значения для констант распада ядра  $K^{40}$  и возраста минералов. Для древних минералов зависимость времени  $t$  от  $\lambda_K$  уменьшается, а зависимость  $t$  от  $\lambda_B$  увеличивается. В настоящее время можно принять, что константы распада  $\lambda_K$  и  $\lambda_B$  ядра  $K^{40}$  определены с точностью  $\pm 5\%$ . Если учесть указанное выше, то для образцов с возрастом  $4000 \cdot 10^6$ — $6500 \cdot 10^6$  лет систематическая ошибка оказывается равной 5—7%, а суммарная — 10%. Для образцов с возрастом  $6500 \cdot 10^6$  лет суммарная ошибка составляет  $\pm (500-600) \cdot 10^6$  лет. Эту ошибку следует учитывать при сравнении аргоновых значений возраста с данными других методов.

Остановимся теперь на значениях возраста в  $6500 \cdot 10^6$  лет, полученных на перидотите и пироксените из скважины 995 горы Ниттис с глубины 320 м. Можно предположить, что эти древние цифры относятся к ксенолитам подкорового вещества Земли, хотя геологи относят их к полосчатым текстурам. Сравнительно недавно аналогичное предположение сделал

Абсолютный возраст пироксенов и амфиболов

№ образца	Наименование и местонахождение	K, г/г	Ar <sup>40</sup> , см <sup>3</sup> /г	Возраст в 10 <sup>4</sup> лет
1961	Амфибол, нефелиновый сиенит, Приазовье . . . . .	0,0143	1,85·10 <sup>-4</sup>	1970±50
1960	Пироксен, нефелиновый сиенит, Приазовье . . . . .	0,0015	1,66·10 <sup>-5</sup>	1790±100
1962	Биотит, нефелиновый сиенит, Приазовье . . . . .	0,0659	8,33·10 <sup>-4</sup>	1950±50
2112	Пироксен, пироксенит, Приазовье . . . . .	0,0040	9,67·10 <sup>-5</sup>	2060±100
2044	Амфибол, Восточные Саяны, Арзыбейская глыба гнейсов . . . . .	0,00406	1,06·10 <sup>-5</sup>	600±90
2049	Диопсид, Восточные Саяны, Арзыбейская глыба гнейсов . . . . .	0,00091	2,65·10 <sup>-6</sup>	652±100
1931	Биотит, Восточные Саяны, Арзыбейская глыба гнейсов . . . . .	0,0694	1,69·10 <sup>-4</sup>	560±20
2159	Моноклинный пироксен, Восточные саяны, слюдяная серия . . . . .	0,00077	~8,9·10 <sup>-7</sup>	~280
	Биотиты, Восточные Саяны, слюдяная серия (9 образцов) . . . . .			309±20
	Амфибол, Восточные Саяны, слюдяная серия (2 образца) . . . . .			270±30
2144	Гиперстен из гиперстеновой породы с оливином и биотитом, алданский комплекс, р. Чампула . . . . .	0,00056	6,89·10 <sup>-6</sup>	1910±100
2145	Биотит из гиперстеновой породы с оливином и биотитом, алданский комплекс, р. Чампула . . . . .	0,075	9,3·10 <sup>-4</sup>	1930±50

П. Н. Чирвинский [11] относительно ксенолитов дунитов в лавовых потоках. Он считал, что эти ксенолиты являются обломками подкорового вещества Земли.

В таблице 4 приведены данные химического анализа пироксенита из скв. 995 и двух образцов перидотита из скважин 995 и 997. Эти анализы выполнены химиком-аналитиком З. К. Зульфикаровой в Лаборатории геологии докембрия. Для сравнения в этой же таблице приведены химический состав силикатной фазы каменных метеоритов и средний состав дунитов, перидотитов, пироксенитов, взятые из статьи А. П. Виноградова [3].

Как видно из табл. 4, химический состав исследованных нами образцов перидотита и пироксенита из скв. 995 г. Ниттис значительно отличается соответственно от среднего состава перидотитов и пироксенитов. В исследованных образцах значительно больше магния, несколько больше железа и меньше алюминия и кальция. Состав пород из скв. 995 несколько отличается и от состава силикатной фазы хондритов. Это отличие, однако, здесь небольшое. В этих образцах несколько меньше алюминия, железа и щелочных металлов. В перидотите из скв. 995 содержится также меньше кальция. Здесь следует обратить внимание на то, что атомное отношение FeO и MgO в перидотите и пироксените из скв. 995 практически одинаково и равно примерно 6, что указывает на общность происхождения этих пород. Такое распределение FeO и MgO между оливином и пироксеном наблюдается и в хондритах, что впервые было отмечено П. Н. Чирвинским [10] в 1939 г. Если допустить, что химический состав пород мантии Земли близок к составу силикатной фазы хондритов, то основные

Результаты химического анализа пород горы Ниттис и средние составы хондритов, дунитов, базальтов (в %)

Компоненты	№ 1643 Пироксенит, скв. 995, гора Ниттис, воз- раст $6500 \cdot 10^6$ лет	№ 1647 Перидотит скв. 995, гора Ниттис, воз- раст $6500 \cdot 10^6$ лет	№ 1666 Перидотит, скв. 997, гора Ниттис, возраст $5200 \cdot 10^6$ лет	Сили- катная фаза хонд- ритов	Силикатная фаза бесполюсина- товых ахонд- ритов	Силикатная фаза полношаровых ахондритов	Дуни- ты	Пери- дотиты	Пироксениты	Базальт
SiO <sub>2</sub>	53,46	40,84	47,20	47,04	52,56	48,65	40,16	43,5	50,50	51,33
MgO	29,10	39,74	27,89	29,48	30,47	9,87	43,16	34,0	21,70	6,04
FeO	8,28	11,88	11,70	15,40	11,45	16,31	11,87	9,84	7,37	5,7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,70	0,94	1,13	—	—	—	1,88	2,51	2,44	3,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,56	2,67	4,54	3,09	1,09	11,70	0,84	3,99	4,10	18,04
CaO	2,70	1,60	5,78	2,41	1,20	10,39	0,75	3,46	12,00	10,07
TiO <sub>2</sub>	0,50	0,15	0,50	0,14	0,12	0,50	0,40	0,81	0,53	1,10
MnO	0,05	0,11	0,17	0,31	0,39	0,47	0,41	0,21	0,13	0,16
K <sub>2</sub> O	0,11	0,09	0,10	0,21	0,11	0,27	0,03	0,25	0,21	0,82
Na <sub>2</sub> O	0,62	0,70	0,55	1,21	0,36	0,83	0,31	0,56	0,45	2,76
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	0,45	0,83	0,40	—	—	—	—
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	—	—	0,26	0,10	0,10	—	0,05	0,09	—
П.п.п.	0,84	1,08	0,80	—	—	—	—	—	—	—

роды скв. 995 можно было бы рассматривать как продукты незначительного разделения вещества мантии Земли, из которого удалены частично легкоподвижные элементы. При более полном выплавлении и дегазации легкоплавких веществ из мантии, как это предполагает А. П. Виноградов [5] образуются, с одной стороны, дуниты и с другой — базальтическое вещество. Таким образом, исследованные нами основные породы из скв. 995 горы Ниттис мы можем предположительно рассматривать как продукты разделения вещества мантии. Это разделение, как показывают данные аргонового метода, имело место по крайней мере  $(6500 \pm (500-600)) \cdot 10^6$  лет тому назад. В таком случае ясно, что возраст Земли не может быть меньше этого предельного значения.

Кратко резюмируя все выше изложенное, можно сделать следующие выводы.

1. Высказано предположение, что уровень метаморфизма слюд и минералов, содержащих как уран, так и торий, близок к значению  $3000 \cdot 10^6 - 3600 \cdot 10^6$  лет.

2. Установлено, что возраст некоторых основных пород и пироксенов колеблется в интервале  $4000 \cdot 10^6 - 6500 \cdot 10^6$  лет.

3. Возраст Земли, определенный по возрасту древнейших пород и минералов, не может быть меньше  $[6500 \pm (500-600)] \cdot 10^6$  лет.

Лаборатория геологии докембрия АН СССР

#### Л и т е р а т у р а

1. Бурксер Е. С., Котловская Ф. И. — Докл. АН УССР, 1971, № 12.
2. Вернадский В. И. О некоторых очередных проблемах радиогеологии. — Изв. АН СССР, 1935, № 1.
3. Виноградов А. П. О происхождении вещества земной коры. — Геохимия, 1961, № 1.
4. Виноградов А. П., Тарасов Л. С., Зыков С. И. Изотопный состав рудных свинцов Балтийского щита. — Геохимия, 1959, № 7.
5. Герлинг Э. К., Шуколюков Ю. А., Кольцова Т. В., Матве-

- ева И. И., Яковлева С. З. Определение возраста основных пород по К/Аг-методу.— *Геохимия*, 1962, № 11.
6. Комлев Л. В., Филиппов М. С., Данилевич С. И., Иванова К. С., Брюкова Н. Д., Кучина Г. Н., Михалева А. Д. Возрастные данные аргонового и свинцово-изотопного методов для некоторых гранитов и пегматитов Среднего Приднестровья.— В кн.: «Труды VII сессии Комисс. по опред. абсолют. возраста геол. формаций». Изд-во АН СССР, 1960.
  7. Полканов А. А., Герлинг Э. К. Геохронология и геологическая эволюция Балтийского щита и его складчатого обрамления.— *Труды Лабор. геол. докембрия*, 1961, вып. 12.
  8. Старик И. Е., Соботович Э. В., Лсвцюс Г. П., Шац М. М., Ловцюс А. В. Изотопный состав свинца железных метеоритов.— *Радиохимия*, 1959, 1, № 5.
  9. Старик И. Е., Соботович Э. В. Возраст метеоритов и Земли.— *Изв. АН СССР, серия геол.*, 1961, № 10.
  10. Чирвинский П. Н. Главные закономерности в составе крупничатых метеоритов (хондритов).— *Записки Всеросс. минер. об-ва*, 1939, серия 2, ч. 68, вып. 4.
  11. Чирвинский П. Н. К вопросу о химизме и минералогическом составе перидотитово-дунитовой оболочки земного шара.— *Записки. Всесоюз минер. об-ва*, 1956, серия 2, ч. 85, вып. 3.
  12. Erikson C. P., Kuiper J. L. Potassium-argon dates on basaltic rocks. *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 1961, 91, p. 2.
  13. Hart S. R., Fairbairn H. W., Panson W. H., Hurley P. M. Potassium-argon dates.— *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 1960, 71, № 12, p. 2.
  14. Houtermans F. G. Das Alter des Urans.— *Z. Naturforschung*, 1947, 2a, H. 6.
  15. Patterson C. C. The  $Pb^{207}/Pb^{206}$  ages of some stone meteorites.— *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1955, 7, № 3/4.

*Н. Е. Старик, Ю. В. Кузнецов, Е. П. Петряев,  
В. К. Леги*

### НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ГЕОХИМИИ РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ

Богатейшая научная интуиция в сочетании с глубоким и точным анализом экспериментального материала позволила В. И. Вернадскому выдвинуть целый ряд гипотез и идей, некоторые из которых в то время представлялись слишком смелыми, но сейчас их можно считать вполне доказанными. К числу таких удивительных предвидений принадлежат его высказывания о геохимии радиоактивных изотопов.

С открытием радиоактивности, указывал В. И. Вернадский, мы получаем возможность изучать историю атомов нашей планеты «...не только в пространстве — в протяженном, в веществе,— но и во времени, от него неотделимом, и изучаем не только материю, но и с ней нераздельную энергию, которая в радиоактивности — подобно энергии жизни — проявляется в земной коре в действенной форме ([2], стр. 218).

Основные идеи В. И. Вернадского о миграции изотопов урана, радия и тория были высказаны в то время, когда методы определения и исследования форм нахождения этих изотопов были развиты чрезвычайно слабо. Так, например, не существовало прямых методов определения ультрамалых количеств урана и тория, и содержание урана устанавливалось с помощью химических методов (весовых) только для случаев, когда это содержание было достаточно высоким (порядка  $10^{-4}$  г/л для вод). В большинстве случаев уран определялся по радию, при этом допускалось существование между этими двумя элементами радиоактивного равновесия. Еще хуже обстояло дело с торием, который определялся в малых концентрациях по ThX. Известная неопределенность существовала и при оценке данных по содержанию в водах радия. В настоящее время доказано, что все полученные до 1931 г. цифры по содержанию радия в гидросфере, были явно завышенными из-за неточности, возникающей при определении ультрамалых количеств радия.

В. И. Вернадский, несмотря на отсутствие в то время достаточно чувствительных и точных методов определения радиоактивных изотопов (на что он всегда указывал), наметил основные черты геохимии этих изотопов.

Особенности их геохимии связаны, по мнению В. И. Вернадского, со следующим:

1. «Все радиоактивные тела находятся в радиохимическом изменении, отличном от выветривания и метаморфизма» ([2], стр. 218).

Под радиохимическими изменениями В. И. Вернадский понимал изменение химического состава минералов и разрушение кристаллической решетки.

2. Большая распространенность радиоактивных изотопов («всюдность...» — по выражению В. И. Вернадского) и их рассеянное состояние обусловлено радиоактивностью.

3. Все радиоактивные изотопы обладают строго определенной продолжительностью жизни. «Бренность бытия является характерной чертой атома и резко проявляется в земной коре» ([2], стр. 217).

В настоящее время благодаря люминесцентному методу определения микроконцентраций урана (до  $10^{-10}г$ ) и между нейтронной активации положение резко изменилось. В последние годы получены надежные результаты по измерению абсолютной концентрации урана во всех водах гидросферы (табл. 1). Предложенный В. И. Кузнецовым реагент (арсеназо-III)

Таблица 1  
Содержание урана в водах гидросферы \*

Объект исследования	Содержание $U \cdot 10^{-4}$ г/л
Океанические бассейны . . . . .	1,3—3,0
Внутренние моря . . . . .	1,5—2,8
Реки . . . . .	0,012—47,0
Минеральные источники . . . . .	0,018—120

\* В таблицах 1, 2 указаны крайние пределы содержания урана и радия в водах гидросферы, приведенные в многочисленных отечественных и иностранных публикациях.

для определения ультрамалых количеств тория позволил впервые получить точные данные по содержанию тория в морских водах [15]. Техника сцинтилляционных измерений значительно повысила чувствительность определений крайне низких содержаний радия в морских и речных водах (табл. 2).

Таблица 2  
Содержание радия в морских и речных водах

Объект исследования	Содержание $Ra \cdot 10^{-13}$ г/л
Океанические бассейны . . . . .	0,22—20
Внутренние моря . . . . .	0,9—20
Реки . . . . .	0,3—60
Минеральные источники . . . . .	65,0—3800

С развитием современных методов [5], в настоящее время могут быть с достаточной степенью точности определены микроконцентрации изотопов тория, урана, радия в любых природных образованиях.

Рассмотрим теперь, в какой мере подтвердилась справедливость идей В. И. Вернадского, касающихся некоторых вопросов геохимии изотопов урана, тория и радия. Прежде всего следует остановиться на современных представлениях о форме нахождения изотопов урана, радия и тория в водах. В настоящее время можно считать установленным, что основная часть радиоактивных изотопов в породах сосредоточена в аксессуарных минералах и лишь только незначительная их часть может находиться в рассеянном состоянии. Имеющиеся данные показывают, что рассеянная форма урана и тория приурочена главным образом к легкой фракции

пород. Материнские радиоактивные элементы — уран и торий — образуют или собственные минералы типа уранинита, торита, или, что более распространено, входят в другие минералы в виде изоморфных примесей, при этом уран и торий находятся в узлах кристаллической решетки.

Как указывал В. И. Вернадский, минерал, в течение своей жизни подвергается радиохимическим изменениям, которые связаны как с образованием значительного количества дочерних изотопов, так и с большим количеством энергии, которая выделяется при радиоактивном распаде.

Имеющиеся данные полностью подтверждают идею В. И. Вернадского о роли радиохимического разрушения минералов. Действительно, в результате радиохимического изменения мы можем наблюдать в минералах целый ряд явлений, которые резко влияют на формы нахождения изотопов в кристаллах минералов и на условия их миграции. Прежде всего, в результате радиоактивного распада разрушается кристаллическая решетка, в ней образуются нарушения и так называемые капилляры. При этом уран и торий, а также и другие элементы, входящие в кристаллическую решетку, могут попадать в нарушения минералов.

Дочерние радиоактивные изотопы могут находиться, как и материнские, в минерале в двух формах: а) в кристаллической решетке минерала и б) в капиллярах и нарушениях. Дочерние изотопы вылетают из кристаллической решетки за счет энергии распада. Максимальная глубина, с которой изотопы поступают на поверхность, равна длине пробега ядра отдачи в минерале —  $R$ . Атомы же, которые образуются на глубине большей  $R$ , остаются в кристаллической решетке.

Изучение форм нахождения изотопов в минералах и, что особенно важно, соотношения между различными формами, а также процессов, которые приводят к переходу изотопов из одной формы в другую, имеет чрезвычайно важное значение для понимания миграции в природных условиях.

Единственным экспериментальным методом изучения форм нахождения радиоактивных изотопов в минералах является метод сравнительного выщелачивания изотопов, предложенный и развитый И. Е. Стариком.

В таблице 3 приведены данные по сравнительной выщелачиваемости радиоактивных изотопов из различных минералов в зависимости от состава воздействующих растворов. Сравнение выщелачиваемости изотопов одного и того же элемента —  $\text{Th}^{232}$  и  $\text{Th}^{228}$  ( $\text{RdTh}$ ),  $\text{Ra}$ ,  $\text{ThX}$  и  $\text{AcX}$  позволяет оценить сравнительную подвижность изотопов. Так, во всех случаях выщелачиваемость радиотория превосходит выщелачиваемость тория. Отсюда можно сделать следующий вывод: в нарушенной зоне минерала дочернего изотопа всегда больше, чем материнского. Соотношение в растворах изотопов радия также не зависит от состава воздействующего раствора и определяется соотношением изотопов в капиллярах и нарушениях. Из приведенных данных следует, что отношение изотопов радия значительно изменяется в зависимости от того, из какого минерала производится выщелачивание. Так, для монацита отношение  $\text{ThX}/\text{Ra}$  почти во всех случаях меньше 1, для уранинита и виикита это отношение всегда больше 1.

Эти данные приводят к выводу, что различная выщелачиваемость изотопов радия связана, по-видимому, с различной формой нахождения урана и тория в этих минералах. Можно полагать, что для ториевых минералов характерна большая подвижность урана и его продуктов распада, а для урановых (уранинит) — большая подвижность тория и его продуктов распада.

Рассмотрение выщелачиваемости урана и тория, с одной стороны, и их продуктов распада, с другой, позволяет прийти к следующему заключению: в капиллярах и нарушениях минерала дочерних продуктов распада всегда больше, чем материнских элементов.

Таблица 3

## Сравнительная выщелачиваемость изотопов из различных минералов

Минерал, среда	Содержание в растворе, %							Автор
	U	Th	RdTh	ThX	AcX	Ra	TR	
Монацит								
KCl 1,0 н. . . . .	0,06	0,02	0,03	0,90	—	—	—	Старик и др., 1960 [17]
KCl 1,0 н.+0,05 н. HCl	2,7	—	—	2,9	—	7,1	0,34	То же
CaCl <sub>2</sub> 1,0 н.+0,1 н. HCl	3,4	0,21	—	3,0	—	7,6	0,60	»
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 1,3 н. . . . .	0,64	0,20	0,39	0,26	—	—	—	»
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 м/л . . . . .	4,1	0,96	1,39	0	—	—	0,54	»
HNO <sub>3</sub> 0,1 н. . . . .	—	0,13	0,25	2,6	20	7,0	—	Старик и др., 1958 [12]
FeCl <sub>3</sub> 5,0 н. . . . .	—	3,45	4,8	10,3	20	8,2	—	То же
1,0 н. . . . .	2,5	1,6	2,2	—	—	—	—	Старик и др., 1960 [17]
Предельная выщелачиваемость . . . . .	2,8	1,8	2,5	2,8	—	7,0	0,4	То же
Уранинит I								
HNO <sub>3</sub> 0,1 н. . . . .	11,0	—	—	18,4	23	11,2	—	Старик и др., 1955 [11]
HNO <sub>3</sub> 0,001 н. . . . .	0,007	—	—	0,4	0,7	0,2	—	То же
H <sub>2</sub> O . . . . .	0,004	—	—	0,3	0,3	0,075	—	»
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0,01 н. . . . .	0,4	—	—	0,4	0,2	0,09	—	»
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0,1 н. . . . .	1,3	—	—	0,6	0,6	0,25	—	»
Уранинит II								
HNO <sub>3</sub> 0,1 н. . . . .	—	—	—	7,55	5,65	2,55	—	Старик и др., 1957 [7]
» . . . . .	—	—	—	12,2	34,7	11,2	—	То же
Виикит								
KCl 0,5 н. . . . .	0,03	0,02	0,05	4,1	—	—	—	Старик и др., 1960 [17]
KCl 1,0 н. . . . .	—	0,03	0,06	6,4	—	—	—	То же
CaCl <sub>2</sub> 0,1 м+0,02 н. HCl	1,7	0,11	—	6,7	—	4,6	1,1	»
CaCl <sub>2</sub> 1,0 м/л+0,02 HCl	2,5	0,21	—	6,8	—	5,2	1,5	»
Предельная выщелачиваемость . . . . .	—	—	—	6,5	—	5,0	1,0	»
Хлопинит								
HCl 0,001 н. . . . .	0,05	—	—	—	—	0,29	—	Старик, Сегель, 1937 [8]
HCl 0,01 н. . . . .	0,3	—	—	—	—	0,55	—	То же
HCl 1,0 н. . . . .	3,84	—	—	—	—	3,81	—	»
Альмандин								
H <sub>2</sub> O 1 выщелачивание	1,4	—	—	—	—	17,0	—	Старик, Мурина, Крылов, 1955 [10]
2 » . . . . .	1,1	—	—	—	—	5,2	—	То же
3 » . . . . .	0,3	—	—	—	—	2,5	—	»
Торбернит								
H <sub>2</sub> O . . . . .	0,13	—	—	—	—	1,22	—	Старик, 1943 [3]

Соотношение изотопов в капиллярах и нарушениях минералов является показателем относительной подвижности изотопов в данных минералах. Для каждого минерала существует, по-видимому, свой ряд изотопов, расположенных относительно их подвижности.

Так, для монацита, данные по выщелачиванию изотопов из которого приведены в таблицах 4 и 5, сравнительная выщелачиваемость изотопов может быть представлена в виде следующего ряда:  $Ra > ThX > RdTh > Th > Th$ .

Выщелачивание изотопов радия и урана из уранинита позволяет отметить такой ряд:  $AcX > ThX > Ra > U$  (см. табл. 3).

Очевидно, что химическая форма нахождения элементов в капиллярах различна для различных элементов и определяется их химическими свойствами. Так, еще в 1930-х годах было установлено [8], что такие элементы, как радий, адсорбированы на стенках капилляров. Такие элементы, как торий, уран, редкие земли, должны находиться в капиллярах в виде каких-то труднорастворимых соединений, также возможно в виде продуктов гидролиза.

Поэтому, несмотря на то, что все элементы могут находиться вне кристаллической решетки, их выход в окружающую среду в значительной мере определяется составом воздействующего раствора. Следовательно, соотношение радиоактивных элементов в выщелачивающей среде также зависит от состава воздействующих растворов. Однако еще большее значение на различную миграцию радиоактивных изотопов оказывает не состав воздействующей среды, а процессы, которые приводят к попаданию изотопов в зоны нарушений минералов. В этом проявляется принципиальное различие между материнскими и дочерними изотопами.

Основными процессами, которые приводят к переходу изотопов из кристаллической решетки минералов в капилляры и нарушения, являются: 1) разрушение кристаллической решетки минералов; 2) переход изотопов за счет энергии ядер отдачи.

Материнские радиоактивные изотопы попадают в капилляры и нарушения за счет разрушения поверхностной зоны минерала.

Степень разрушения кристаллической решетки и, следовательно, степень перехода материнских изотопов в капилляры минерала различны для различных минералов, но как ни велико количество материнских изотопов в капиллярах, дочерних изотопов в них всегда больше. В подтверждение этого можно было бы привести значительное количество данных [4].

О степени разрушенности минералов можно судить как по величине эманирования, так и по величинам удельной поверхности. Последняя является более объективным критерием сохранности минералов.

В таблице 4 приведены данные по величинам удельной поверхности для четырех виикитов и монацита, определенной радиоактивным методом.

Из приведенных данных действительно следует, что различные минералы обладают различной удельной поверхностью. Так как миграция изотопов происходит с поверхности, то чем больше поверхность минерала, тем больше радиоактивных изотопов перейдет из кристаллической решетки в капилляры и нарушения и может мигрировать в окружающую среду.

Как следует из рассмотрения данных, приведенных в таблицах 5 и 6, максимальное количество тория, составлявшего ранее кристаллическую решетку минерала, в капиллярах содержится порядка 1%. Об этой величине можно судить как по выщелачиванию тория, так и суммы редких земель (табл. 6). Возраст исследованного монацита 1800 млн. лет. Следовательно, в конкретном исследованном случае за 1800 млн. лет в капиллярах монацита накопилось лишь около 1% материнского изотопа. При условиях, наиболее благоприятствующих выщелачиванию тория, минерал не может потерять его больше 1%. Если же рассматривать любой из его до-

Таблица 4

**Удельная поверхность минералов**  
(по Е. П. Петряеву)

Минерал, степень дробления	$K_{\text{ЭМ}}$	Выщелачиваемость ThX, %	Удельная поверхность, $\text{см}^2/\text{г}$
Виикит черный			
0,25—0,5 мм . . . . .	3,4	2	4 700
0,25 мм . . . . .	6,7	4	9 300
Виикит коричневый			
0,25—0,5 мм . . . . .	8,0	5,1	12 000
0,25 мм . . . . .	13,9	7,5	17 700

Таблица 5

**Выщелачиваемость ThX и Ra из монацита (в %)**

Время между выщелачиваниями, дни	ThX				Ra		
	общее количество	растворенные	выщелачивание	равновесное количество	общее количество	растворенные	выщелачивание
—	5,09	2,6	2,5	2,5	6,24	2,95	3,3
93	3,78	1,75	2,03	2,03	2,56	1,24	1,32
160	2,90	0,90	2,0	2,0	1,08	0,51	0,57
10	2,90	0,94	1,96	2,26	0,46	0,30	0,16
10	2,49	0,89	1,61	1,86	0,345	0,29	0,06
10	2,66	0,89	1,65	1,91	0,353	0,31	0,04
10	2,51	0,84	1,67	1,94	0,33	0,28	0,05
10	2,60	0,83	1,77	2,06	—	—	—
3,6	1,85	0,81	1,04	2,08	—	—	—

Таблица 6

**Выщелачиваемость Th, TR и RdTh из монацита (в %)**

Время между выщелачиваниями, дни	Th			TR			RdTh		
	общее количество	выщелачивание, %	растворенные	общее количество	выщелачивание, %	растворенные	общее количество	выщелачивание, %	растворенные
—	1,50	0,84	0,66	0,7	0,19	0,51	2,9	0,85	2,06
95	—	—	—	—	—	—	0,80	—	0,80
160	0,17	0	0,17	0,17	0	0,17	0,81	0	0,80
10	0,23	0	0,23	0,19	0	0,19	0,46	0	0,46
10	0,21	0	0,21	0,16	0	0,16	0,27	0	0,27
10	0,17	0	0,17	0,17	0	0,17	0,29	0	0,29

черных изотопов, то, во-первых, процент дочернего изотопа в равновесных единицах в капиллярах больше (табл. 5), а во-вторых, это количество практически очень быстро восстанавливается. Кроме того, количество дочерних радиоактивных изотопов, находящихся в капиллярах, увеличивается от начала радиоактивного ряда к его концу, т. е. к стабильным изотопам свинца. И если равновесное количество ThX в 2,5—3,0 раза больше тория, то количество свинца в капиллярах и нарушениях уже может быть больше в 5—6 раз. Следовательно, несмотря на то, что материнские и дочерние радиоактивные изотопы могут находиться в капиллярах минерала, степень их миграции из минералов определяется главным образом процессами, которые приводят к переходу изотопов из кристаллической решетки в капилляры и нарушения. Это приводит к тому, что если минерал подвергается длительному воздействию природных вод, то в раствор с течением времени дочерних изотопов поступает значительно больше, чем материнских.

Касаясь геохимии изотопов урана и тория в зоне гипергенеза, В. И. Вернадский указывал, что водная среда является той сферой, где расходятся пути урана и тория и осуществляется их разделение. К сожалению, в настоящее время еще не было произведено прямых определений содержания тория в речных водах и мы в нашем рассмотрении ограничимся данными, полученными И. Е. Стариком [15]; по содержанию тория в морских водах. Но поскольку на долю океанов и морей приходится более половины всей водной массы на Земле, изучение распределения изотопов урана, радия и тория в океанах будет весьма показательна для гидросферы. В таблице 7 приведены средние цифры по содержанию тория и урана в океанических водах и осадках и отношения тория к урану, вычисленные на основе этих данных.

Таблица 7

Среднее содержание урана и тория в океанических водах и осадках  
(по Ю. В. Кузнецову)

Объект	U, $n \cdot 10^{-6}$ г/г	Th, $n \cdot 10^{-8}$ г/г	Th/U
Океанические воды . . . .	3,0	2,5	0,0008
Океанические осадки . . . .	1,5	10 000	6,6

Сопоставляя эти данные для вод и осадков (табл. 7), мы видим, что отношения в них прямо противоположны: если в морских водах уран резко превалирует над торием, то в осадках торий превалирует над ураном. Как мы увидим далее, основная часть тория попадает в океанические осадки не из раствора, а привносится с терригенным материалом.

Отмеченный выше факт полностью соответствует известному утверждению В. И. Вернадского, что «вся геохимия тория определяется одним замечательным его свойством, резко отличающим его от урана и его радиоактивного ряда или рядов. Торий принадлежит к числу тех химических элементов, которые стоят вне геохимии воды, вернее водных растворов ([2] стр. 240).

Поскольку небольшие количества тория (до  $1-2 \cdot 10^{-9}$  г/л) в океанических водах все же обнаружены, чрезвычайно интересно было бы установить, в какой форме он там находится. Однако никаких данных по этому вопросу в литературе еще не было опубликовано. Для урана, например, такие работы известны. Так, И. Е. Стариком и Л. Б. Колядиным [6] были изучены формы нахождения урана в океанических водах

нормальной солености. В результате экспериментов, проведенных указанными авторами, выяснилось, что при рН, наиболее типичных для океанических вод, уран находится в них в виде хорошо растворимого карбонатного комплекса. С уменьшением содержания карбонатного иона в океанических водах (рН  $\approx$  7,5) уран может находиться в форме продуктов гидролиза, адсорбированных на кремнесодержащих коллоидных частицах. При этом он уходит на океаническое дно со скоростью, определяемой скоростью седиментации частиц, на которых он адсорбирован. При наличии низкого окислительно-восстановительного потенциала уран может осаждаться на дно, образуя высокие концентрации. Подобные условия существуют, по-видимому, в прибрежных водах некоторых морей (Балтийское море). Стрэм [25] обнаружил очень высокие концентрации урана в черных осадках шведских фиордов. Глубоководные осадки Черного моря (из сероводородной зоны) также обладают концентрацией урана, значительно превосходящей среднюю концентрацию урана в океанических осадках [16].

Помимо переноса в форме истинных растворов и адсорбции на коллоидных частицах, уран может поступать в океан с обломочным материалом (в виде остатков минералов). Для установления количественного вклада урана в форме терригенных обломочных минералов в общее содержание урана в океанических осадках И. Е. Старик, Ю. В. Кузнецов и В. К. Леггин [9] предприняли следующие опыты.

Океанические осадки шельфа и материкового склона Антарктики были подвергнуты ситовому и водно-механическому анализам с последующим выделением тяжелых фракций с помощью бромформа. Определение урана производилось в неразделенном образце осадка, в легкой фракции, в тяжелой фракции и во фракции  $> 1$  мм. Полученные данные приведены в табл. 8.

Таблица 8

Содержание урана в различных фракциях океанических осадков (Индийский океан)

Фракции	Содержание урана (в $\mu\text{-}10^{-4}$ г/г) для станций			
	192	157	206	211
Неразделенный образец . . . . .	1,5	1,6	1,6	1,2
Легкая . . . . .	1,3	1,2	1,1	0,3
Больше 1 мм . . . . .	3,6	—	0,5	—
Тяжелая . . . . .	25,7	46,6	5,0	2,2

Если уран был принесен внутри остаточных минералов, то тяжелая фракция исследованных осадков должна быть обогащена ураном по сравнению с легкой и неразделенным образцом, так как остаточные материалы должны концентрироваться именно в тяжелой фракции.

Рассмотрение приведенных в табл. 8 опытных данных показывает, что тяжелые фракции осадков со станций 157, 192 и 206 значительно обогащены ураном по сравнению с легкой фракцией и неразделенными образцами для тех же осадков. Напротив, содержание урана в тяжелой фракции со станции 211 сравнимо с содержанием урана в легкой фракции и в неразделенном образце осадка.

Учитывая процентное содержание тяжелой фракции в общем объеме осадка, можно вычислить количественный вклад, вносимый тяжелыми фракциями в общее содержание урана в осадках. Для осадков со станций 192 и 157 (материковая отмель) такой расчет показывает, что основная

часть урана привносится в осадки с обломочным материалом. Напротив, доля урана, привносимая тяжелыми фракциями в осадки со станций 206 (материковый склон) и 211 (океаническое ложе) понижается соответственно переходу от осадков материкового склона к осадкам океанического ложа. Так, для осадков со станции 211 содержание урана в тяжелой фракции почти не отличается от содержания урана в других фракциях, да и само процентное содержание тяжелой фракции становится ничтожно малым.

Выявленное распределение урана в осадках шельфа Антарктиды совпадает с распределением обломочного материала на океаническом дне в этом районе: максимальный вклад урана за счет тяжелых фракций отмечен для осадков станций 192 и 157, содержащих значительную часть терригенного обломочного материала, прицесенного айсбергами. Для удаленных от берегов глубоководных океанических осадков картина существенно меняется: осадки материкового склона и океанического ложа почти нацело состоят из частиц аутигенного происхождения, а привнос терригенного материала играет подчиненную роль. В соответствии с этим доля урана, доставляемая тяжелыми фракциями, в общем содержании урана в осадках материкового склона и океанического ложа невелика. Основная часть урана в глубоководных океанических осадках осаждена из воды.

Исследования И. Е. Старика, Ю. В. Кузнецова и В. К. Легина показали, следовательно, что миграция урана в форме обломочных минералов имеет широкое распространение в гидросфере. Применительно к океаническим бассейнам миграция урана в «минеральной форме» должна простираться на десятки и даже сотни километров от берега.

Однако, принимая во внимание тот факт, что на долю шельфа приходится относительно небольшая часть океанического дна, можно полагать, что основная часть урана в океане переносится в форме истинных растворов.

В какой форме поступают изотопы тория в океанические осадки? Здесь следует подчеркнуть, что основные идеи В. И. Вернадского относятся к геохимии радиоактивных элементов, а не радиоактивных изотопов.

В настоящее время с развитием техники исследований мы получаем возможность изучать миграцию не только радиоактивных элементов, но и их изотопов. Сказанное может быть хорошо проиллюстрировано на примере изотопов тория.

В цитированной выше работе [9] в тяжелых фракциях океанических осадков помимо урана были произведены также определения содержания  $\text{Th}^{232}$  (табл. 9).

Таблица 9  
Содержание тория в океанических осадках

Фракции	Содержание $\text{Th}^{232}$ (в $n \cdot 10^{-6}$ г/г) для осадков, со станции	
	192	206
Неразделенный образец	11,5	12,6
Легкая . . . . .	3,9	10,0
Больше 1 мм . . . . .	14,9	3,7
Тяжелая . . . . .	192,0	80,0

Результаты, приведенные в таблице 9, показывают, что основная часть тория в исследованных осадках (с учетом процентного содержания тяжелой фракции) сосредоточена в обломочном материале терригенного происхождения.

Для глубоководных осадков океанического ложа подобных исследований произведено не было, так как из них практически не удается выделить тяжелую фракцию. Следует заметить, что крайне низкое содержание тяжелой фракции в глубоководных океанических осадках еще ничего не говорит о доле терригенного обломочного материала в составе этих осадков. В процессе транспортировки в открытую часть океана терригенный материал многократно «перемывается» и истирается. Размеры обломочных терригенных частиц уменьшаются, они обрастают «гидратной оболочкой» (т. е. оболочкой, состоящей из гидратов окислов железа, марганца и т. д.), и выделение этих частиц из общей массы осадка представляет значительные трудности.

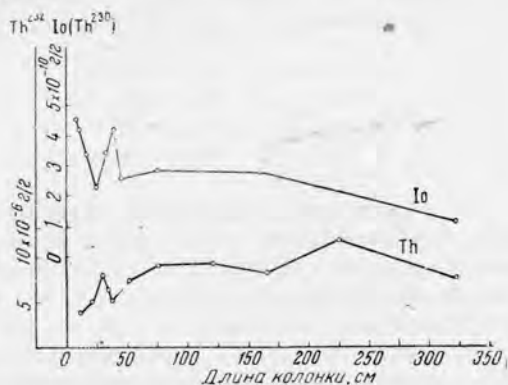


Рис. 1. Вертикальное распределение  $\text{Th}^{230}$  (иония) и  $\text{Th}^{232}$  в колонке глубоководного океанического осадка

Указания о формах нахождения тория в глубоководных океанических осадках могут быть получены из косвенных данных.

При изучении вертикального распределения тория-232 и иония ( $\text{Th}^{230}$ ) в колонках глубоководных океанических осадков, поднятых в центральных частях Тихого и Индийского океанов, И. Е. Старик, Ю. В. Кузнецов, А. П. Лисицин и другие [18] пришли к результатам, некоторые из которых изображены графически на рис. 1.

Из рисунка 1 следует, что вертикальное распределение иония ( $\text{Th}^{230}$ ) подчиняется другим закономерностям, чем вертикальное распределение  $\text{Th}^{232}$ , несмотря на то, что торий и ионий — изотопы.

Различия в вертикальном распределении  $\text{Th}^{230}$  (иония) и  $\text{Th}^{232}$  могут быть объяснены только различиями в формах нахождения этих изотопов, так как изменение всех внешних (изменение скорости седиментации) и внутренних (миграция иония и тория по длине осадочной колонки) факторов одинаково изменяло бы вертикальное распределение  $\text{Th}^{230}$  (иония) и  $\text{Th}^{232}$ , если бы они находились в одинаковой форме.

Поскольку основная часть  $\text{Th}^{230}$  (иония) в океане образуется из урана океанической воды (привнос иония реками невелик), можно предположить, исходя из неустойчивости тория в водных растворах, что практически весь образуемый из урана океанической воды ионий ( $\text{Th}^{230}$ ) осаждается на морское дно. Это предположение, впервые высказанное Петерссоном [22], в дальнейшем было экспериментально подтверждено обнаружением высоких содержаний иония в глубоководных океанических осадках [1, 19, 21].

Чтобы сопоставить абсолютные количества иония ( $\text{Th}^{230}$ ), образующиеся из урана, растворенного в океанической воде, и осаждающиеся на океаническое дно с частицами формирующихся осадков, рассмотрим результаты, полученные И. Е. Стариком, Ю. В. Кузнецовым и др. [18]. Для

колонки глубоководного океанического осадка (глубоководная красная глина), поднятого из центральной части Индийского океана (ст. 129; рис. 2, табл. 10).

Таблица 10

Содержание иония и урана в колонке глубоководной красной глины

Горизонт, см	Th <sup>230</sup> , n·10 <sup>-10</sup> г/г	U, n·10 <sup>-8</sup> г/г	Горизонт, см	Th <sup>230</sup> , n·10 <sup>-10</sup> г/г	U, n·10 <sup>-8</sup> г/г
8—12,5	9,3	1,0	73,0—81,0	0,4	—
12,5—17,5	5,0	1,0	81,0—89,0	0,8	1,6
17,5—22,0	3,3	—	107,0—119,0	0,3	1,5
22,0—27,0	1,5	1,3	127,0—136,0	0,5	—
27,0—35,0	0,4	1,3	143,0—151,0	0,5	—
54,0—64,0	0,4	—	177,0—187,0	0,4	—
64,0—73,0	0,4	1,5	199,0—209,0	0,4	1,6

Предполагая, что скорость образования исследованного океанического осадка (красная глубоководная глина) была постоянной в течение указанного интервала времени и в равной мере постоянной была поставка иония в осадок, вычислим, исходя из данных табл. 10, абсолютное количество иония, осажденного на океаническое дно за 400 тыс. лет.

Отрезок колонки, соответствующий этому интервалу времени, равен  $\approx 30$  см, так как на горизонте 27—35 см устанавливается экспериментально фиксируемое радиоактивное равновесие между ионием и ураном, содержащимся в осадке.

Для наших расчетов необходимо знать абсолютное количество так называемого «неподдержанного» иония (Th<sup>230</sup>), т. е. иония, присутствующего в избытке над обнаруженным в осадке ураном. Эту величину легко получить, вычитая из общего содержания иония то его количество, которое равновесно с ураном. Тогда абсолютное количество иония, содержащееся в колонке осадка, длиной 30 см и площадью 1 см<sup>2</sup>, будет равно  $3,5 \cdot 10^{-8}$  г. Следовательно, за интервал времени порядка 400 тыс. лет в осадок колонки со станции 129 поступило из океанической воды  $3,5 \cdot 10^{-8}$  г иония.

В колонке океанической воды, высотой 4,7 км (глубина залегания осадков со станции 129) и площадью 1 см<sup>2</sup> за этот же интервал времени образовалось из урана океанической воды около  $2,8 \cdot 10^{-6}$  г иония (Th<sup>230</sup>). При этом за среднюю концентрацию урана в океанических водах принимается полученная Рона и др. [24] цифра  $3 \cdot 10^{-6}$  г урана/л.

Близость двух полученных величин (абсолютного количества иония, осажденного на океаническое дно и образовавшегося из растворенного в воде урана) может рассматриваться как подтверждение гипотезы о том, что основная часть иония (Th<sup>230</sup>) поступает в океанические осадки из раствора.

Можно предположить, что ионий (Th<sup>230</sup>), возникающий из урана океанической воды, вследствие радиоактивного распада последнего адсорбирован на частицах, составляющих океанический осадок. Механизм, лежащий в основе удаления иония (Th<sup>230</sup>) из океанической воды в океанические осадки, вероятно, гораздо более сложный, чем простая физическая адсорбция. В этом убеждает нас сопоставление данных по вертикальному распределению иония (Th<sup>230</sup>) с вертикальным распределением кальция (рис. 3).

Поскольку форма нахождения Th<sup>232</sup>, согласно приведенным выше результатам (рис. 1), должна быть иной, чем форма нахождения Th<sup>230</sup> (иония),

то наиболее вероятной формой поступления  $\text{Th}^{232}$  в океанические осадки можно считать поступление  $\text{Th}^{232}$  с мельчайшими частицами терригенного происхождения. Этот вывод хорошо согласуется с представлениями В. И. Вернадского о геохимии тория в океане:

«Торий, как указывалось, не входит в водный режим Земли. Его не приносят в океан ни реки, ни метеорные осадки. Его не захватывают и организмы. Его приносит только детрит рек. Его не даст и та пыль, которая создается эманациями в воздухе, т. к. она дает не торий, а свинец и продукты его распада. Есть три источника, которые могут приносить торий и продукты его распада — детрит, приносимый реками, пыль, сносимая с суши ветрами, пыль, приносимая метеорными осадками или воздухом из вулканических извержений, космическая пыль... Таким образом,

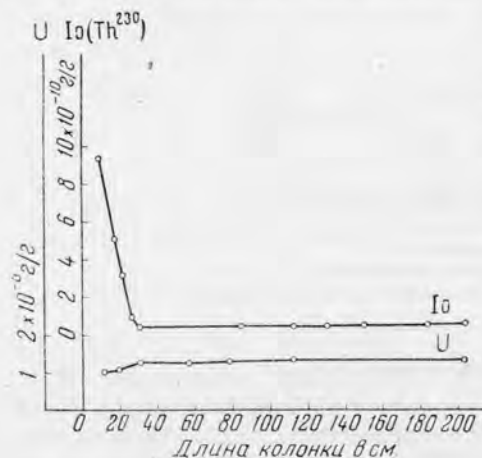


Рис. 2. Вертикальное распределение  $\text{Th}^{230}$  (иония) и урана в колонке глубоководной красной глины (Центральная часть Индийского океана)

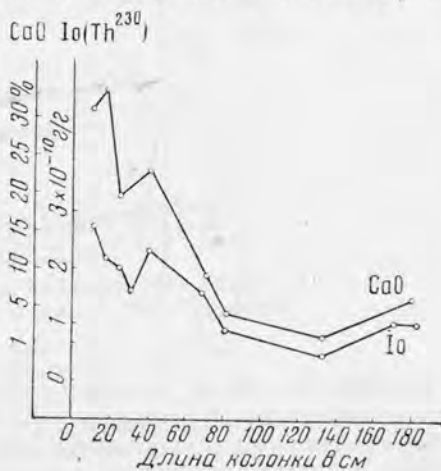


Рис. 3. Вертикальное распределение  $\text{Th}^{230}$  (иония) и кальция в колонке глубоководного океанического осадка

торий в океане может находиться только в пыли, приносимой реками и ветрами с суши. Вся вода в океане проникнута тончайшим детритом» ([2] стр. 261).

Геохимия же изотопа тория — иония ( $\text{Th}^{230}$ ) существенно отличается, как было показано нами выше, от геохимии  $\text{Th}^{232}$ . Это отличие связано прежде всего с тем, что ионий ( $\text{Th}^{230}$ ) происходит из урана, в то время как  $\text{Th}^{232}$  сам является родоначальником радиоактивного семейства.

Отмеченные отличия в геохимии  $\text{Th}^{232}$  и  $\text{Th}^{230}$  характерны не только для крупных океанических бассейнов, но наблюдаются также и для осадков внутренних морей, приобретая тем самым характер всеобщности.

Так, например, при изучении вертикального распределения  $\text{Th}^{232}$  и  $\text{Th}^{230}$  (иония) в осадках Черного моря И. Е. Старик, Д. С. Николаев, Ю. В. Кузнецов и В. И. Легин [20] установили, что вертикальное распределение тория подчиняется механизму распределения на дне Черного моря терригенного обломочного материала, в то время как ионий ( $\text{Th}^{230}$ ) связан с элементами, осаждающимися из морской воды. Аналогичная картина была получена и для осадков Арктического бассейна, где было найдено, что распределение иония ( $\text{Th}^{230}$ ) связано с распределением кальция (рис. 4).

Для правильного понимания геохимии иония ( $\text{Th}^{230}$ ) в гидросфере весьма существенным является изучение геохимического поведения радия, элемента, генетически связанного с ионием.

Геохимия радия в зоне гипергенеза должна определяться в основном двумя факторами.

1. Сравнительной легкостью перехода радия и его изотопов из твердой фазы (минералов) в жидкую (природные растворы). Эта способность радия и его изотопов легко выщелачиваться природными растворами связана с особым положением изотопов радия в минералах.

2. Радий в его изотопы возникают в радиоактивных рядах из изотопов тория, обладающих большими периодами полураспада и весьма неустойчивых в гидросфере. Эта неустойчивость изотопов тория в гидросфере определяет в известной мере геохимию изотопов радия.

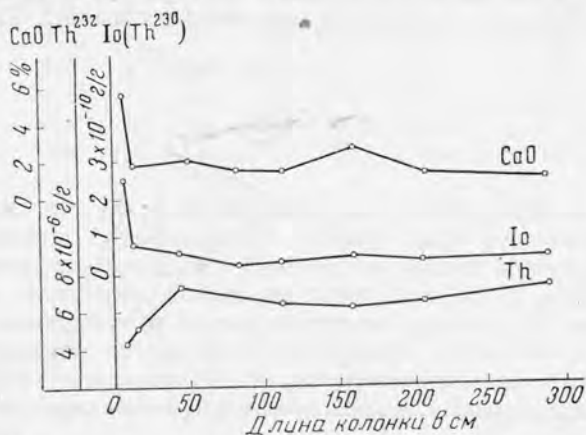


Рис. 4. Вертикальное распределение  $\text{Th}^{230}$  (иония) в осадках Арктического бассейна

В настоящее время трудно что-либо сказать о формах миграции изотопов радия в гидросфере, поскольку никаких исследований по этому вопросу еще не опубликовано.

Некоторые указания о формах поступления радия в океан и океанические осадки могут быть получены из проведенных в последнее время исследований И. Е. Старика, А. П. Лисицына и Ю. В. Кузнецова. Указанные авторы, изучая абсолютное содержание радия в поверхностных пробах океанических осадков, пытались обнаружить какую-либо связь между содержанием радия и содержанием таких компонентов осадка, как железо, марганец,  $\text{CaCO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ , фосфор,  $\text{TiO}_2$ , фракциями различной размерности частиц осадка и минералогическим составом. Поскольку содержание  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{C}_{\text{орг}}$ ,  $\text{SiO}_2$  и фосфор характеризует биогенность осадка, то выявление связи между распределением радия и указанными компонентами могло бы рассматриваться как доказательство существующего в литературе представления о возможности извлечения (в значительных количествах) радия из воды животными и растительными организмами. Проведенные сопоставления позволили прийти к выводу, что живое вещество в океане не может концентрировать заметных количеств радия в общем балансе радия в океане.

Было показано, что не существует связи между распределением радия и распределением фракций, характеризующих обломочный материал. В пользу этого вывода говорит также установленное авторами отсутствие связи между распределением радия и такого кластофильного элемента, каким является титан.

Если радий не привносится в океанические осадки с биогенным материалом и терригенным обломочным материалом, то можно предположить, что основная часть радия поступает в осадки за счет адсорбции на части-

цах формирующегося осадка. Собственное химическое осаждение радия в океане вряд ли возможно, поскольку не достигается (вследствие низких концентраций радия в океане) произведение растворимости его наиболее труднорастворимых соединений. Поскольку так же мала концентрация бария в океане и произведение растворимости сульфата бария не достигается, то маловероятным является, по-видимому, и соосаждение радия с барием.

В случае адсорбционного механизма удаления радия из океанической воды на океаническое дно абсолютное количество радия в океанических осадках должно зависеть от величины поверхности осадка и его химического потенциала.

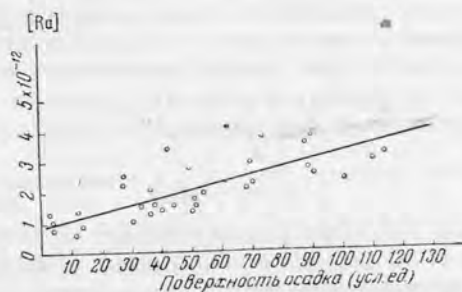


Рис. 5. Зависимость между концентрацией радия в океанических осадках и величиной их поверхности

В результате проведенных И. Е. Стариком, А. П. Лисицыным и Ю. В. Кузнецовым исследований удалось обнаружить четкую связь между содержанием радия в океанических осадках и величиной их поверхности: с увеличением поверхности осаждающегося материала возрастает и содержание радия в нем (рис. 5). Удалось также показать, что имеется связь между содержанием радия и содержанием в осадках железа.

Все изложенное выше дает основание предположить, что основная часть радия поступает в океанические осадки из океанической воды, в которой радий может находиться в растворенном состоянии. Поскольку и в некоторых континентальных водах обнаружены высокие концентрации радия (радий в пластовых водах нефтяных месторождений), а также определены концентрации радия в реках, то можно предположить, что миграция радия в гидросфере осуществляется в очень широких размерах.

Говоря о формах поступления радия в океанические осадки, необходимо подчеркнуть следующее.

После того, как Петтерссон [22] высказал гипотезу об осаждении иония ( $\text{Th}^{230}$ ) на океаническое дно, многие ученые стали скептически относиться к возможности прямого осаждения радия из океанической воды на дно, полагая, что фактически весь обнаруженный в океанических осадках радий происходит из иония. В том, что существует и прямое осаждение радия на океаническое дно, можно убедиться из рассмотрения полученных И. Е. Стариком, Ю. В. Кузнецовым, В. К. Легиным и З. Н. Симоняном [19] данных по вертикальному распределению радия и иония в глубоководных океанических осадках. Этими авторами было показано, что в верхних частях глубоководных океанических осадков (красная глубоководная глина) содержание радия почти в три раза превосходит то его количество, которое необходимо для поддержания радиоактивного равновесия с обнаруженным в осадках ионием (табл. 11).

На возможность прямого осаждения радия на океаническое дно (в результате адсорбции на частицах осадка) указывал в свое время Урри [23].

Радий-урановое отношение в океанических осадках

Горизонт, см	Ra·10 <sup>-12</sup> г/г	U·10 <sup>-10</sup> г/г	Ra/U·10 <sup>-2</sup>
0—5	36,0	7,2	5,0
5—10	24,0	5,4	4,7

Установленное в настоящее время исследованиями многих авторов отсутствие радиоактивного равновесия между радием и ураном в океанических водах (океаническая вода содержит только около 20% радия от равновесия с растворенным в воде ураном) может быть объяснено, следовательно, параллельно идущими процессами удаления из морской воды радия и урана на частицах формирующихся осадков.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При рассмотрении геохимии радиоактивных изотопов в океанических водах и осадках мы сталкиваемся с некоторыми фактами, которые трудно было бы объяснить на основании данных, получаемых при выщелачивании радиоактивных изотопов из минералов.

Наиболее отчетливо это проявляется при сравнении соотношения между радием и ураном в опытах по их выщелачиваемости и данных по содержанию радия и урана в некоторых типах природных вод (пластовые воды нефтяных месторождений и некоторые минеральные источники) с соотношением этих же элементов в океанических водах. Если исходить из сравнительной выщелачиваемости радия и урана из минералов, то можно было бы ожидать превышения в содержании радия над ураном в океанических водах. Экспериментальные данные показывают, однако, обратное. Вместе с тем, если принять во внимание форму нахождения этих изотопов в водах, то это противоречие устраняется. В действительности при выщелачивании пород первоначально в воды поступает радия больше, чем урана. Впоследствии уран образует устойчивые легкорастворимые комплексы, в виде которых он легко мигрирует в водной среде. Радий же в условиях природных вод (рН > 6) сорбируется взвешями и коллоидными частицами и впоследствии выпадает с ними в осадок. В результате соотношение радия и урана в водах меняется и не соответствует наблюдаемой нами способности их покидать природные кристаллические образования. Это и приводит к обогащению океанических вод ураном по сравнению с радием.

На основании всего выше изложенного можно заключить, что предвидения В. И. Вернадского о геохимии радиоактивных элементов оказались весьма плодотворными и дали правильное направление развитию этих исследований.

В настоящее время разработанные методы тонких исследований форм нахождения радиоактивных изотопов, повышение чувствительности методов определения позволяют подойти к изучению геохимии не только радиоактивных элементов, но и радиоактивных изотопов.

Следует отметить, что намечавшаяся еще при жизни В. И. Вернадского идея о значении изучения форм нахождения радиоактивных изотопов в настоящее время находит полное подтверждение. Для геохимии радиоактивных изотопов (их миграции, накопления в определенных формациях) является необходимым знание форм нахождения их как в исследуемых породах, так и в природных водах. Такие комплексные исследования в дальнейшем позволят изучить миграцию каждого радиоактивного изотопа в отдельности.

## Л и т е р а т у р а

1. Баранов В. И., Кузьмина Л. А. Содержание радиоактивных элементов в донных отложениях Тихого океана в районе Японских островов.— *Геохимия*, 1957, № 1.
2. Вернадский В. И. Очерки геохимии. М.—Л.—Новосибирск — Грозный, Гор.-геол.-нефт. изд-во, 1934.
3. Старик И. Е. Форма нахождения и условия первичной миграции радиоэлементов в природе.— *Успехи химии*, 1943, 12, вып. 4.
4. Старик И. Е. Форма нахождения радиоэлементов в кристаллических веществах.— *Изв. АН СССР, отд. хим. наук*, 1959, № 6.
5. Старик И. Е. Ядерная геохронология. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1961.
6. Старик И. Е., Колядин Л. Б. Форма нахождения урана в океанической воде.— *Геохимия*, 1957, № 3.
7. Старик И. Е., Полевая Н. И. Выщелачиваемость ThX и RdTh из минералов.— *Труды Радиового ин-та АН СССР*, 1957, 6.
8. Старик И. Е., Сегель Н. М. Радиохимический анализ хлониита. 2. Выщелачиваемость радия и урана из хлониита.— *Труды Радиового ин-та АН СССР*, 1937, 3.
9. Старик И. Е., Кузнецов Ю. В., Легин В. К. О форме нахождения урана и тория в донных отложениях Антарктики.— *Радиохимия*, 1959, № 3.
10. Старик И. Е., Мурина Г. А., Крылов А. Я. Критерий пригодности минералов для определения их возраста гелиевым методом.— *Изв. АН СССР, серия геол.*, 1955, № 2.
11. Старик И. Е., Старик Ф. Е., Петряев Е. П. Сравнительное выщелачивание урана и изотопов радия из уранинита.— *Бюлл. Комисс. по опред. абсолют. возраста геол. формаций*, 1955, вып. 1.
12. Старик И. Е. и др. Значение выщелачиваемости различных радиоэлементов при определении возраста свинцовым методом.— *Труды V сессии Комисс. по опред. абсолют. возраста геол. формаций*. М., 1958.
13. Старик И. Е. и др. К вопросу о выщелачиваемости AsX из минералов.— *Бюлл. Комисс. по опред. абсолют. возраста геол. формаций*. Изд-во АН СССР, 1958, вып. 3, 60.
14. Старик И. Е. и др. К вопросу о иониевом методе определения возраста морских осадков.— *Геохимия*, 1958, № 1.
15. Старик И. Е. и др. 1. Концентрация изотопов тория в водах Черного моря.— *Докл. АН СССР*, 1959, 129, № 4.
16. Старик И. Е. и др. 2. Распределение радиоэлементов в осадках Черного моря.— *Докл. АН СССР*, 1959, 129, № 5.
17. Старик И. Е. и др. 1. Значение миграции радиоэлементов из минералов для определения их возраста свинцовым методом.— В кн.: «Определение абсолютного возраста дочетвертичных геологических формаций». Изд-во АН СССР, 1960. (Докл. сов. геологов на XXI сессии Междунар. геол. конгр. Проблема 3).
18. Старик И. Е. и др. 2. О темпах седиментации в южной части Индийского океана.— *Труды VII сессии Комисс. по опред. абсолют. возраста геол. формаций*. Изд-во АН СССР, 1960.
19. Старик И. Е. и др. 1. О некоторых особенностях иониевого метода определения возраста.— *Радиохимия*, 1961, № 4.
20. Старик И. Е. и др. 2. Радиоактивность осадков Черного моря.— *Докл. АН СССР*, 1961, 139, № 6.
21. Isaak N., Picciotto E. Ionium determination in deep-sea sediments.— *Nature*, 1953, 171, № 5011.
22. Pettersson H. Das Verhältnis Thorium zu Uran im den Cesteinen und im Meer — *Anz. Akad. Wiss. Wien, math.-naturw. Kl.*, 1937, 127.
23. Piggot S. C., Urry W. D. Time relation in ocean sediments.— *Bull. Amer. Geol. Soc.*, 1942, 53, № 8.
24. Rona E., Gilpatric L. O., Jefferey L. M. Uranium determination in sea water.— *Trans. Amer. Geophys. Union*, 1956, 37.
25. Ström K. M. A concentration of uranium in black muds.— *Nature*, 1948, 162, № 4128.

*А. Я. Крылов, Ю. И. Силин*

## ПРИМЕНЕНИЕ АРГОНОВОГО МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОЗРАСТА В МОРСКОЙ ГЕОЛОГИИ И ПАЛЕОГЕОГРАФИИ

Как было установлено нами ранее [10], а затем подтверждено в ряде работ [9, 11, 12, 13, 14, 15, 16], аргон-калиевое отношение в мельчайших частицах песков, глин и илов сохраняется близким к таковому в исходных кристаллических породах. Это положение дает возможность использовать «меченные абсолютным возрастом» частицы пород и минералов для изучения миграции терригенных осадков [10]. Данный вывод относится не только к калиевым минералам, используемым в аргоновом методе, но и ко многим тяжелым силикатным минералам, применяемым для определения возраста свинцовым и гелиевым методами [8]. В этом случае уран, торий, свинец и гелий также сохраняются в мельчайших акцессорных минералах.

Отбор достаточного количества радиоактивных минералов из шлиха часто вызывает значительные затруднения, поэтому широкое применение гелиевого и свинцового методов для указанных целей ограничено. Калиевые минералы (полевые шпаты и слюды) распространены всюду. Более того, для получения приближенных, но вполне удовлетворительных значений возраста аргоновым методом практически можно использовать почти любую породу, проводя несложную ее обработку. Это положение делает аргоновый метод почти универсальным для решения самых разнообразных геологических вопросов. На этих вопросах мы уже останавливались в цитированных выше работах. Рассматривались также ограничения и возможные ошибки предлагаемого метода.

В настоящей статье мы остановимся только на одном методическом вопросе — сохранности аргона в мельчайших частицах слюды и полевых шпатов, а также рассмотрим примеры приложения метода к палеогеографическим исследованиям и морской геологии.

### 1. СОХРАННОСТЬ АРГОНА В МИНЕРАЛАХ ПРИ ДРОБЛЕНИИ

Этот вопрос мы уже рассматривали ранее [9, 13, 15]. В указанных работах было установлено, что при дроблении полевых шпатов и пород, происходят незначительные потери аргона. Однако широкую известность получила работа немецких исследователей Гентера и Клея [17], в которой доказывается обратное положение. В опытах указанных авторов допущено две ошибки.

1. В различных фракциях определялся только аргон. Содержание калия считалось неизменным. Как показали наши опыты, содержание калия в мельчайших частицах несколько уменьшается. Не учитывая этого обстоятельства, Гентер и Клей преувеличивали потерю аргона.

2. Образец, выбранный Гентером и Клеем, неудачен. Как видно из зарисовки шлифа, приведенной в их статье, микроклин содержит много включений новообразований каолина и серицита. Они при дроблении попадают в мелкую фракцию и усиливают эффект мнимой потери аргона. Таким образом, в цитируемой статье разбирается всего один случай, да и то неудачный.

В дополнение к ранее опубликованным нами данным в табл. 1 приводятся шесть новых опытов по сохранности радиогенного аргона при дроблении полевых шпатов и слюд. Дробление производилось в шаровой мельнице, заполненной водой в течение 12 час. Фракции минералов выделялись отмучиванием. Действительно, в самых мелких фракциях ( $< 0,001$  мм) наблюдается некоторая потеря аргона (около 10%, а не 30—50%, как у Гентера и Клея). Следует иметь в виду, что и в нашем случае в минералах присутствуют в небольших количествах продукты их разрушения (они есть почти во всех минералах). Эти продукты также попадают в мельчайшую фракцию вследствие своей хрупкости и усиливают эффект «потери» аргона. Кроме того, возможно, что, как это замечено на природных объектах, в мелких фракциях при длительном переносе в водных потоках «избыточный» калий будет снят с частиц слюд и полевых шпатов и аргон-калиевое отношение полностью восстановится до исходного. Косвенно на это указывает практическое совпадение возраста различных фракций глин и илов (табл. 1).

Таким образом, это основное препятствие к использованию глин и илов для определения абсолютного возраста их терригенных компонентов несущественно. Адсорбция калия из воды на илы и глины практически не наблюдается [13]. Карбонатные примеси удаляются обработкой соляной кислотой.

Естественно, что для палеогеографических исследований могут быть использованы только осадки, не содержащие новообразований калиевых минералов, в противном случае интерпретация результатов затрудняется и они могут быть использованы только для специальных целей. В связи с этим становится ясной необходимость петрографического контроля исследуемых проб и учет общей геологической обстановки.

## II. ПРИЛОЖЕНИЕ МЕТОДА В МОРСКОЙ ГЕОЛОГИИ

Одной из основных задач морской геологии является установление путей миграции донных осадков и взвешенных частиц.

При решении ее существенную помощь может оказать предлагаемый метод. Эта общая задача включает в себя много частных вопросов. Но самым общим вопросом будет выяснение ореолов рассеяния терригенного материала в Мировом океане. Более детальное решение этой проблемы позволит создать своеобразную морскую карту распределения и миграции осадков на дне океанов, как в настоящее время, так и в более отдаленные геологические времена. В данной работе приводится сравнительно небольшой материал, охватывающий все четыре океана (табл. 2, рис. 1).

Ранее мы уже разбирали подобный вопрос применительно к Индийскому океану и Антарктике [9, 12, 13] и указывали на возможность установить данным методом некоторые грубые закономерности. Приводимые в настоящей работе возрастные значения терригенного материала различных океанов являются первой попыткой выяснить общие возрастные значения. Это ориентировочная схема, позволяющая наметить дальнейшие задачи.

Рассматривая таблицу и карту, можно сделать следующие замечания.

1. Для прибрежных районов наблюдается общая согласованность возрастов илов и песков с кристаллическими породами питающих провинций.

Таблица 1

## Аргон-калиевое отношение в различных фракциях полевого шпата, слюд

№ п/п	Фракция, мм	K, %	Ar, см <sup>3</sup> /г·10 <sup>-5</sup>	t, млн. лет	Отклонения, %
Микроклин из пегматитов (рудник Чкалова)					
1	Общая проба	10,93	99,5	1545	—
2	<0,1	10,84	92,8	1485	-4
3	0,1—0,01	9,84	81,3	1450	-7
4	0,01—0,001	10,96	91,5	1510	+4
5	<0,001	9,96	75,0	1355	-12
Микроклин из пегматитов Ланкосари					
6	Общая проба	9,77	86,4	1525	—
7	<0,1	9,82	89,5	1540	+1
8	0,1—0,01	9,49	87,4	1590	+4
9	0,01—0,001	9,56	87,4	1540	+1
10	<0,001	9,22	75,3	1140	-6
Мусковит из пегматитов Елисеевки					
11	Общая проба	8,01	105,3	1980	—
12	<0,1	7,80	98,2	1905	-4
13	0,1—0,01	8,58	110,0	1930	-3
14	0,01—0,001	8,56	108,0	1915	-3
15	<0,001	7,39	78,5	1715	-14
16	»	7,39	81,0	1750	-12
Вторая проба мусковита Елисеевки					
17	0,1—0,01	8,61	115,0	2010	0
18	0,01—0,001	8,50	111,1	1960	-2
19	<0,001	6,91	79,0	1800	-10
Биотит из пегматитов Ланкосари					
20	Общая проба	6,19	67,2	1740	—
21	<0,1	5,98	59,5	1650	-5
22	0,1—0,01	6,14	64,3	1710	-2
23	0,01—0,001	7,28	75,1	1700	-2
24	<0,001	5,65	49,8	1525	-12
Вторая проба биотита Ланкосари					
25	0,1—0,01	6,59	71,7	1740	—
26	0,01—0,001	6,70	63,0	1585	-9
27	<0,001	5,85	52,8	1540	-11
Юрская глина Центрального Тянь-Шаня					
28	Монолит	2,97	4,26	345	—
29	>0,002	2,70	4,03	360	+4
30	<0,002	3,05	4,52	355	+3
Красная глубоководная глина из Тихого Океана (ст. 3156)					
31	Монолит	2,36	1,52	160	—
32	>0,05	1,98	1,20	155	-3
33	0,05—0,01	2,28	1,60	175	+9
34	<0,01	2,48	1,47	150	-9

2. Возраст терригенных компонентов глубинных центральных частей океанов является средним обобщенным возрастом кристаллических осадков областей сноса. При более детальном изучении, вероятно, в пределах каждого океана выявятся обособленные провинции — впадины, имеющие свое «возрастное лицо». Кратко рассмотрим каждый океан отдельно.

**Северный ледовитый океан.** Здесь ясно намечаются две возрастные группы. Западные моря (Баренцево, Карское, Лаптевых) имеют терригенный материал илов с возрастом около 300 млн. лет. В Восточно-Сибирском море он порядка 150—200 млн. лет, а в Чукотском — всего 85 млн. лет. Это вполне согласуется с преобладающим возрастом

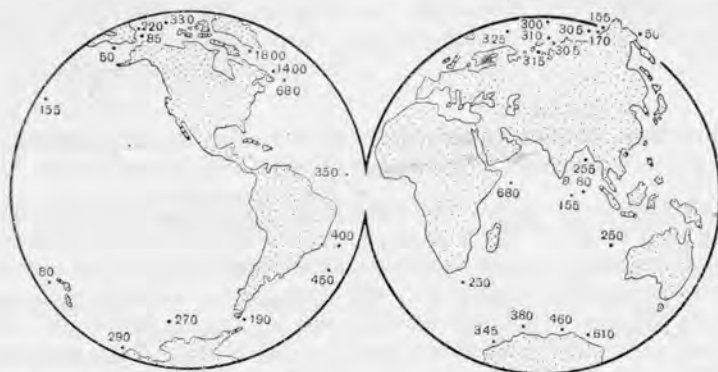


Рис. 1. Точки определения возраста океанических илов

кристаллических пород областей сноса, более древним в Северо-Европейской и Сибирской частях и более молодым на востоке (более подробно этот вопрос мы пока разбирать не будем). Средний возраст взвешенного материала для океана, вероятно, будет порядка 300—330 млн. лет (пробы 1, 2). Получен он для глубоководных частей котловин Нансена и Макарова вблизи Северного полюса.

При оценке приведенных данных следует иметь в виду то обстоятельство, что основная масса терригенного материала выносится в Ледовитый океан сибирскими реками. Привнос материала со стороны Американского континента сравнительно мал [4].

**Атлантический океан.** В данном случае обращает на себя внимание высокий возраст терригенного материала у берегов Юго-Западной Гренландии и Северо-Восточной Америки (пробы 12, 13, 14). Это вполне естественно, поскольку в береговых зонах этих частей материков наблюдаются породы подобного возраста. Но это грубообломочный материал сравнительно ближнего привноса. Более обобщенными возрастными терригенных осадков океана, вероятно, будут глубоководные красные глины с возрастом 350—450 млн. лет (пробы 15, 17).

**Тихий океан.** Те немногие пробы, которые нами проанализированы, указывают на более молодой возраст терригенных осадков Тихоокеанской провинции. Это естественно, поскольку Тихий океан обрамлен сравнительно молодыми мезо-кайнозойскими горными сооружениями. Несколько более древний возраст имеют айсберговые илы у берегов Антарктиды. По-видимому, в какой-то мере обобщенными пробами могут являться красные глубоководные глины, имеющие возраст 155 млн. лет (проба 18).

**Индийский океан.** Здесь наблюдается довольно пестрая картина распределения значений возраста в различных частях океана. Этот вопрос мы обсудили ранее [13]. Следует указать, что и в данном случае наблюдается общая согласованность возраста прибрежных терригенных

Таблица 2

## Абсолютный возраст терригенных океанических осадков

Номер пробы	Станция	Широта	Долгота	Глубина, м	Тип осадка	K %	$A_T$ , см/2·10 <sup>-6</sup>	Возраст, млн. лет
Северный Ледовитый океан								
1	С.П.-4-20	Котловина Макарова			Ил глинистый . .	2,44	3,37	330±30
2	С-4-5	» Нансена			» » . .	2,66	3,27	300±30
3	О-6	Баренцово море			» » . .	2,19	2,95	325±30
4	Л-194	Карское »			» » . .	2,26	2,88	310±30
5	М-254	» »			» » . .	2,06	2,67	315±30
6	Г-1	» »			» » . .	2,07	2,60	305±30
7	П-33	Море Лаптевых			» » . .	2,31	2,93	305±30
8	А-231	Восточно-Сибирское море			» » . .	2,07	1,83	220±20
9	П-58	» »			» » . .	2,14	1,45	170±20
10	П-44	» »			Ил песчаный	2,04	1,24	155±20
11	Л-48	Чукотское море			Ил глинистый . .	1,88	0,61	85±20
Атлантический океан								
12	Бакан	64°22' с. ш.	03°53' з. д.	320	Гравий . . . . .	1,84	20,85	1800±100
13	Л-149	47°00' » »	49°27' » »		Песок с ракушняком . . . . .	0,27	2,12	1400±100
14	Л-317	46°56' » »	45°06' » »	175	Песок мелкий . .	1,49	4,66	680±70
15	Л-372	10°30' » »	29°56' » »	5400	Красная глина	1,81	2,68	350±50
16	Л-392	23°04' ю. ш.	30°01' » »	86	Песок . . . . .	1,26	2,10	400±50
17	Л-529	28°40' » »	—	5402	Красная глина	2,78	5,37	450±50
Тихий океан								
18	3156	39°57' с. ш.	164°52' в. д.	5520	Красная глина	1,98	1,20	155±40
19	990	62°37' » »	175°52' » »	90	Ил алевритовый	1,85	0,40	50±40
20	78	40°01' ю. ш.	172°19' » »	246	Ил глинистый . .	2,12	0,64	80±20
21	460	61°15' » »	56°23' з. д.	393	Гравий с песком	1,95	1,49	190±20
22	404	67°16' » »	128°48' » »	4413	Ил диатомовый	2,30	2,51	270±120
23	373			1895	Ил алеврито-глинистый . . . . .	1,80	2,16	290±120
Индийский океан								
24	307	21°26' с. ш.	97°05' в. д.	5501	Красная глина	2,15	2,18	250±25
25	316	04°51' » »	88°16' » »	4853	Красная глина с вулканическим материалом . .	2,11	0,68	80±60
26	327	19°04' » »	88°06' » »	2230	Ил глинистый . .	2,70	2,79	255±15
27	318	00°02' » »	88°23' » »	4512	Ил глинистый фораминиферовый	1,05	0,65	155±80
28	147	05°19' » »	58°00' » »	330	Ил глинистый . .	1,10	3,41	680±50
29	267	40°38' ю. ш.	29°14' » »	4400	Ил глинистый фораминиферовый	1,59	1,68	250±150
30	235	69°46' » »	20°20' » »	2869	Ил айсберговый	2,47	3,56	345±50
31	206	65°40' » »	56°57' » »	1656	Ил алеврито-глинистый айсберговый . . . . .	2,22	3,56	380±110
32	158	66°16' » »	90°50' » »	582	То же . . . . .	2,40	4,77	460±45
33	23	65°14' » »	107°34' » »	639	» » . . . . .	2,76	7,57	610±70

Примечание. Пробы илов нам любезно предоставлены: для Тихого и Индийского океанов А. П. Лисициным, для Северного Ледовитого океана Н. Н. Лапиной, для Атлантического С. К. Гишном.

илов с возрастом кристаллических пород питающих провинций. Примерной обобщенной пробой здесь может явиться красная глубоководная глина, имеющая возраст 250 млн. лет (проба 24).

В качестве общего замечания следует отметить любопытный факт сравнительно молодого возраста так называемых обобщенных проб океанов — от 150 до 450 млн. лет. Более древние возрасты наблюдаются только в редких частных пробах, взятых вблизи берегов. Это может показаться странным, поскольку древние докембрийские щиты занимают значительные площади на различных континентах. Но это противоречие легко объяснить, поскольку подавляющая масса обломочного материала выносятся из сравнительно молодых складчатых областей, где интрузивные, метаморфические и их производные терригенные осадочные породы имеют обычно послекембрийский возраст.

### III. АБСОЛЮТНЫЙ ВОЗРАСТ ТЕРРИГЕННЫХ ПОРОД ПРИКАСПИЯ И ПАЛЕОГЕОГРАФИЯ ВЕКА ПРОДУКТИВНОЙ ТОЛЩИ

Для палеогеографических исследований метод «меченых терригенных частиц» наиболее целесообразно применять в тех случаях, когда источник терригенного материала совершенно неизвестен, и поэтому представляют интерес любые данные о нем, либо когда возникает спорный вопрос о возможности сноса материала из разновозрастных провинций. Одной из таких интересных и практически важных проблем является изучение палеогеографии века продуктивной нефтеносной толщи Апшеронского полуострова.

Постановка этого вопроса и предварительные данные были нами доложены на X сессии Комиссии по определению абсолютного возраста в 1961 г. [16], но ранее мы располагали сравнительно небольшим материалом, что естественно могло вызвать ряд возражений.

В настоящее время мы собрали и обработали дополнительный материал, и теперь, по-видимому, его будет достаточно для установления основных положений.

Вопрос о палеогеографии Апшеронского полуострова во время отложения продуктивной толщи долгое время являлся предметом дискуссии [1, 3, 5, 7]. Бассейн в век продуктивной толщи занимал обширную территорию в восточной части Азербайджана. Судя по изменению мощности, фракций и состава терригенного материала, процесс осадконакопления в различных частях этого бассейна протекал в разных геотектонических обстановках.

Отдельным областям бассейна соответствуют обособленные терригенно-минералогические провинции с самостоятельным типом осадков.

Питающими провинциями Прикуриной и Пирсатской областей являлись горные сооружения восточной части Большого и Малого Кавказа, сложенные преимущественно мезозойским комплексом магматических и осадочных образований.

Более сложным и спорным в настоящее время является решение вопроса об источниках сноса апшеронского типа осадков. О возможных источниках сноса для Апшеронской области бассейна в век продуктивной толщи существуют различные мнения. Основной питающей провинцией Апшеронской области в то время разные исследователи считают: 1) Большой Кавказ; 2) гипотетическую среднекаспийскую сушу; 3) миоценовые осадки Дагестана и Красноводского плато; 4) предполагаемые Кялязи-Красноводские горы, протягивающиеся, вероятно, севернее Апшеронского полуострова; 5) Русскую платформу.

Последнее воззрение, предложенное В. П. Батуриным [3], наиболее оригинальное, но далеко не всеми признанное решение данной проблемы. В результате анализа тяжелых фракций песков и песчаников различных

прикаспийских отложений он предположил, что в век продуктивной толщи дельта Палеоволги была у Апшеронского полуострова и, следовательно, значительную долю терригенного материала продуктивной толщи Апшеронского полуострова должен составлять материал, приносимый с Русской платформы.

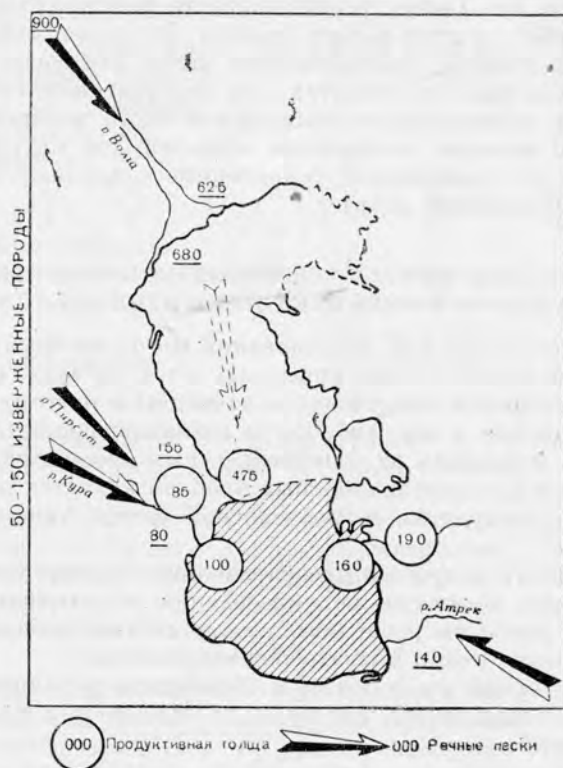


Рис. 2. Абсолютный возраст терригенного материала прикаспийских отложений в млн. лет

Не вдаваясь в детали этого вопроса и не рассматривая дискуссию, которую он вызвал, мы ставим только ограниченную задачу — используя аргоновый метод определения возраста применительно к обломочным породам, попытаться выяснить возможную область сноса материала для апшеронской продуктивной толщи.

Чтобы обоснованно и полно восстановить палеогеографию века продуктивной толщи предложенным нами методом, надо провести большую работу, выполнив сотни определений возраста песчаников, как самой продуктивной толщи, так и допустимых источников ее образования. Но чтобы выяснить возможность применения предлагаемого метода к данному случаю и решить в общем виде некоторые принципиальные вопросы, достаточно и сравнительно небольшого количества анализов.

В таблице 3 приведены определения возраста различных песчаных отложений Прикаспия (часть этих анализов опубликована нами ранее [6, 16]). На рис. 2 они схематически нанесены на карту.

Рассматривая таблицу и схему, можно сделать следующие заключения.

1. Песчаники продуктивной толщи пяти различных терригенноинералогических провинций имеют различный абсолютный возраст терригенного материала.

Таблица 3

## Абсолютный возраст пород Прикаспия

Номер пробы	Место взятия пробы	Возраст, млн. лет
Песчаники различных терригенно-минералогических провинций продуктивной толщи		
1	Апшеронская провинция . . . . .	300—475
2	Прикуринская » . . . . .	100
3	Пирсатская » . . . . .	85
4	Челекенская » . . . . .	160
5	Балханская » . . . . .	190
Речные пески		
6	Атрек, Средняя Азия . . . . .	140
7	Мургаб » » . . . . .	235
8	Кура, Закавказье . . . . .	80
9	Пирсат » . . . . .	155
10	Карачай, Главный Кавказский хребет . . . . .	205
11	Самур » » » . . . . .	205
12	Гюльгюльчай, » » » . . . . .	240
13	Суижа, Северный Кавказ . . . . .	230
14	Терек, » » . . . . .	170
15	Волга, у устья . . . . .	680—625
16	Волга, у Астрахани . . . . .	650
17	Волга, у Камышина . . . . .	900
18	Урал, у Гурьева . . . . .	495
19	Урал, у Уральска . . . . .	300
Пески побережья Каспийского моря		
20	Апшеронский полуостров . . . . .	245
21	У ст. Сумгаит . . . . .	225
22	» » Дивичи . . . . .	215
23	» » Хачмас . . . . .	210
24	У дельты Волги . . . . .	560
Песчаники меловые		
25	Кавказское побережье . . . . .	190—235
26	Средняя Азия . . . . .	275—230
Юрские песчаники		
27	Кавказское побережье . . . . .	220—240
28	Средняя Азия . . . . .	235—255
Гранитоиды и метаморфические породы		
29	Закавказье . . . . .	20—150
30	Красноводский район . . . . .	195—245
31	Иран . . . . .	220—255

Терригенные минералы всех провинций, кроме Апшеронской, имеют мезозойский возраст, причем для песчаников Кавказского побережья этот возраст значительно меньше, чем для песчаников среднеазиатских провинций. Терригенные минералы продуктивной толщи Апшеронского полуострова имеют значительно более древний возраст (300—475 млн. лет)—резко отличный от возраста всех других провинций.

2. Пески, переносимые современными реками, могут служить хорошим «обобщенным» материалом, позволяющим судить об абсолютном возрасте пород их бассейна. Поскольку это опять же возраст обломочного материала, то он характеризует возраст кристаллических пород и переотложенного осадочного обломочного материала питающих провинций. Как видно из таблицы, кавказские реки Кура, Пирсат, Самур, Гюльгюльчай и Терек несут относительно молодой обломочный материал (80—240 млн. лет), что вполне согласуется с преобладающим абсолютным возрастом интрузивных и древних осадочных пород Закавказья и Восточной части Главного Кавказского хребта [2].

Обломочный материал среднеазиатских рек, текущих с юга (Артек и Мургаб), также имеет относительно молодой возраст (140—235 млн. лет), что вполне объяснимо геологически, поскольку кристаллические породы питающих провинций имеют герцинский и альпийский возраст. Только в дельте р. Волги, питаемой обломочным материалом с Русской платформы, отмечаются древние докембрийские возрасты. В дельте р. Урал, имеющей смешанную область питания (Русская платформа и Урал), возраст песков тоже сравнительно древний — 495 млн. лет, но он моложе волжского, а выше по течению реки (ближе к Уралу) становится еще более молодым — 300 млн. лет.

Волжский же материал, наоборот, по мере удаления от устья реки становится более древним — до 900 млн. лет. Это указывает на то, что в дельтах рек Волги и Урала возможно значительное разбавление терригенного материала за счет смешения с древнечетвертичными отложениями Хазарского моря.

3. Современные пески побережья Каспийского моря, на участке от устья р. Самур до Апшеронского полуострова, имеют примерно один и тот же возраст—210—245 млн. лет.

Этот возраст соответствует возрасту терригенного материала рек, а также юрских и меловых песчаников восточного склона Главного Кавказского хребта.

Согласованность возраста прибрежных песков, перемещаемых северным течением вдоль восточного берега Каспийского моря к Апшеронскому полуострову, указывает на решающую роль материала, сносимого с Главного Кавказского хребта, в создании современных аккумулятивных форм Апшеронского полуострова. По-видимому, наш метод, может быть успешно применен для изучения миграции современных береговых и донных песков Каспийского моря.

4. В таблице 2 приведены также некоторые данные о возрасте древних пород районов, которые могли быть возможным источником для образования терригенного материала продуктивной толщи. Это мезозойские песчаники Кавказа и Средней Азии, а также некоторые гранитоиды Закавказья, Краснодарского района и метаморфические породы Иранского «докембрия».

Возраст всех этих пород сопоставим с возрастом терригенного материала Закаспийских и Прикурильских провинций продуктивной толщи, но резко отличается от возраста песков Апшеронской провинции.

5. Рассмотрение всех этих данных ясно указывает на то, что ни с Кавказа, ни со стороны Средней Азии в верхнем плиоцене не поступал и не мог поступать обломочный материал с абсолютным возрастом более 200—250 млн. лет.

Песчаники продуктивной толщи Апшеронского полуострова, имеющие возраст 300—475 млн. лет, по-видимому, в значительной мере образованы за счет материала, принесенного с севера с Русской платформы.

Следовательно, предположение В. П. Батурина о том, что терригенный материал в бассейн века продуктивной толщи Апшеронского полуостро-

ва был принесен со стороны Русской платформы, находит подтверждение и на основании нашего метода палеогеографического анализа.

Это только принципиальное решение вопроса о частичном источнике материала для продуктивной толщи безотносительно к возможным этапам его переотложения.

А. Б. Вистелиус в своих многочисленных работах развивает схему Н. И. Андрусова о переотложении осадков среднего миоцена Дагестана в пределах бассейна века продуктивной толщи в районе Апшеронского полуострова [5, 7]. Нами эти отложения не исследовались, но поскольку они расположены к северо-востоку от Апшерона (в сторону Русской платформы), то, естественно, и они могли являться одним из источников смешанного материала, приносимого с севера. Но само образование миоценовых отложений Дагестана А. Б. Вистелиус и А. Д. Миклухо-Маклай связывают с привнесом материала из северного Ирана [7]. Если это так, то Апшеронские пески продуктивной толщи и миоценовые пески Дагестана должны быть «мечены Иранским возрастом».

Те данные, которыми мы пока располагаем, не подтверждают этого. Метаморфические породы Ирана (образцы которых любезно нам переданы А. Б. Вистелиусом) имеют более молодой абсолютный возраст.

По-видимому, более правдоподобным будет объяснять происхождение песков продуктивного бассейна Апшерона в значительной мере за счет материала, сносимого с Русской платформы. Возможность их многократного переотложения в процессе миграции, в том числе и в миоценовом бассейне, не исключается.

6. На основании единичных определений возраста терригенных компонентов из отложений Прикуринских и Закаспийских провинций, можно утверждать, что они резко различаются по исходному материалу.

В отдельных участках каждой из этих провинций возраст терригенного материала также несколько отличается.

Это обстоятельство указывает на сложную изменчивую картину сноса осадков в Каспийский бассейн в век накопления продуктивной толщи.

По-видимому, детальное изучение разрезов этой толщи в различных провинциях методом определения абсолютного возраста терригенных компонентов может помочь разрешить спорные вопросы палеогеографии века продуктивной нефтеносной толщи и составить соответствующую палеогеографическую карту для этого района.

Подобные исследования можно проводить во многих других случаях, где требуется выяснить пути миграции терригенного материала. Но, используя предлагаемый метод, можно ставить и иные задачи. Например, по возрасту айсберговых илов и моренных суглинков нами определен преобладающий абсолютный возраст кристаллического фундамента Антарктиды, который скрыт под мощным ледяным покровом и недоступен прямому наблюдению [9, 12, 13]. По-видимому, метод определения абсолютного возраста терригенных минералов может быть весьма перспективным для решения многих неясных вопросов морской геологии и палеогеографии.

#### Л и т е р а т у р а

1. Алнев А. Г., Байранов А. С., Дандбекова Э. А., Султанов А. Д., Хаин В. Е. Современное состояние и очередные задачи изучения осадочных пород в Азербайджане.— Собрание по осадочным породам, 1955, вып. 2.
2. Афанасьев Г. Д., Абдуллаев Р. Н., Багдасарян Г. Б., Кнорре К. Г., Рубинштейн М. М., Студеникова З. В. Итоги геохронологических исследований магматических горных пород Кавказа.— В кн. «Определение абсолютного возраста дочетвертичных формаций». Изд-во АН СССР, 1960 (Докл. сов. геологов на XXI сессии Междунар. геол. конгр. Проблема 3).

3. Б а т у р и н В. П. Петрографический анализ геологического прошлого по терригенным компонентам. М., 1947.
4. Б е л о в Н. А., Л а п и н а Н. Н. Донные отложения арктического бассейна. Л., Изд. морской транспорт, 1961.
5. В и с т е л ь н у с А. Б. Материалы к метостратиграфии продуктивной толщи Азербайджана. Изд-во АН СССР, 1961.
6. В и с т е л ь н у с А. Б., К р ы л о в А. Я. Об абсолютном возрасте обломочной части песчано-алевритовых отложений юго-запада Средней Азии.— Докл. АН СССР, 1961, 138, № 2.
7. В и с т е л ь н у с А. Б., М и к л у х о - М а к л а й А. Д. Средний отдел продуктивной толщи Апшеронского полуострова и проблема ее генезиса.— Изв. АН СССР, серия геол., 1956, № 4.
8. К р ы л о в А. Я. Выступление на I сессии комиссии по определению абсолютного возраста геологических формаций.— Труды I сессии Комиссии по опред. абсолют. возраста. М., 1954.
9. К р ы л о в А. Я. Абсолютный возраст пород Центрального Тянь-Шаня и применение аргонового метода к метаморфическим и осадочным породам.— В кн.: «Определение абсолютного возраста дочетвертичных формаций». Изд-во АН СССР, 1960 (Доклады сов. геологов на XXI сессии Междунар. геол. конгр. Проблема 3).
10. К р ы л о в А. Я., Б а р а н о в с к а я Н. В., Л о в ц ю с Г. П. Определение аргоновым методом возраста глинистых галек и аркозовых песков.— Труды V сессии Комисс. по опред. абсолют. возраста геол. формаций, 1958.
11. К р ы л о в А. Я., Б а р а н о в с к а я Н. В., С и л и н Ю. И. Применение аргонового метода определения возраста к решению некоторых геологических вопросов.— Труды VI сессии Комиссии по опред. абсолют. возраста. М., 1960.
12. К р ы л о в А. Я., В о р о н о в П. С., С и л и н Ю. И. Абсолютный возраст кристаллического фундамента Восточной Антарктиды.— ДАН СССР, 1962, 143, № 1.
13. К р ы л о в А. Я., Л и с и ц ы н А. П., С и л и н Ю. И. Значение аргон-калиевого отношения в океанических плах.— Изв. АН СССР, серия геол., 1961, № 3.
14. К р ы л о в А. Я., С и л и н Ю. И. Возможность применения аргонового метода определения возраста для изучения миграции терригенных осадков.— Докл. АН СССР, 1959, 129, № 3.
15. К р ы л о в А. Я., С и л и н Ю. И. Применение аргонового метода к обломочным осадочным породам.— Изв. АН СССР, серия геол., 1960, № 1.
16. К р ы л о в А. Я., С и л и н Ю. И., А б д у л л а е в Р. Н., Н е ч а й Г. Н. К вопросу о палеогеографии века продуктивной толщи на Апшеронском полуострове.— Труды X сессии Комисс. по опред. абсолют. возраста, М., 1962.
17. G e n t n e r W., K l e y W. Argonbestimmungen in Kaliummineralien. IV. Die Frage der Argonverluste in Kalifeldspäten und Glimmermineralien.— Geochim et Cosmochim. Acta, 1937, 12, № 4.

*В. И. Баранов, Л. А. Христианова***РАДИОАКТИВНОСТЬ ОКЕАНИЧЕСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ**

Изучение всех особенностей поведения и миграции естественных радиоизотопов в морях и океанах приобретает особую актуальность в связи с распространением продуктов ядерных взрывов и отходов атомной промышленности. Многие вопросы механизма миграции химических элементов, находящихся в состоянии крайнего рассеяния, могут быть изучены путем наблюдения поведения естественных продуктов распада урана и тория, образующих удачное сочетание радиоэлементов различной химической природы. В то же время ряд вопросов морской геохронологии с успехом разрешается с привлечением радиохимических методов. Особый интерес представляет выяснение механизма поступления радиоэлементов в морские отложения, которому посвящена настоящая статья.

Радиохимическое изучение верхних горизонтов образцов дночерпательных проб и колонок, поднятых в северо-западной части Тихого океана, позволило оценить общую картину распределения радиоэлементов и соотношений между ними. Кроме того, во всех изученных осадках определялись, кроме урана, тория, иония, радия, также обычные компоненты, такие как железо, марганец,  $\text{SiO}_2$  аутигенный, карбонат кальция, органический углерод, которые могут служить соосаждителями радиоизотопов или являться индикаторами путей их поступления. Производился гранулометрический анализ. Вся совокупность полученных радиохимических данных и литологическая характеристика илов сведены в табл. 1. Были изучены три основных типа осадков — терригенные, биогенные и полигенные. Причем каждый тип осадков представлен илами различной гранулометрической характеристики, а именно, терригенные илы — песками, алевритами, глинистыми и алевритово-глинистыми илами; биогенные осадки, как слабо кремнисто-диатомовые, так и фораминиферовые — алевритовым, алевритово-глинистым и песчаными илами. Полигенные осадки были представлены красной глубоководной глиной различного гранулометрического состава и с различными цветными оттенками. Пробы илов отбирались по профилю, начиная от окраинных районов океана до открытых пространств его. Самый протяженный разрез охарактеризован 12 станциями: 3443, 3222, 3451, 3212, 3456, 3471, 3476, 3208, 3206, 3625, 3873 и 3797. Он начинается в окраинных районах океана в области северной оконечности острова Хонсю и простирается вглубь океана вплоть до экваториальной области  $172^\circ$  в. д. Этот разрез пересекает все три основных типа осадков, выстилающих ложе океана в северо-западной части — терригенные, биогенные и полигенные илы. Три другие разреза, менее протяженные представленные 6—9 станциями, не выходят за рамки окраинной части океана. Однако они также, как и в первом случае, пересекают основные типы илов, которые тремя

## Содержание радиоэлементов в различных типах осадков

Тип осадка по гранулометрическому составу	Станция	Содержание $10^{-6}$ г/г				$\frac{I_{\text{о расп/мин}}}{Th \text{ расп/мин}}$
		Th	Ю, экв. U	U	Ra, экв. U	
Терригенные осадки						
Пески	3127	1,0	1,7	2,7	1,8	12,0
	3128	1,6	1,0	3,5	0,6	4,2
	3136	1,2	2,3	3,0	0,6	14,0
	3137	1,0	2,0	4,8	—	14,0
	3222	1,6	3,2	1,0	—	14,0
	Среднее	1,2	2,0	3,0	1,0	11,6
Алевриты крупные и мелкие	3138	1,0	3,0	2,6	2,4	21,0
	3212	4,8	16,0	2,6	—	23,1
	3489	2,4	8,8	1,8	—	25,9
	Среднее	2,7	9,3	2,3	2,4	23,3
Алевритово-глинистые и глинистые илы	3151	3,3	24,0	3,6	10,2	51,4
	3451	2,2	10,0	1,2	—	31,5
	3456	5,4	26,5	3,6	13,0	35,0
	3520	5,4	14,2	3,0	6,4	18,0
	3530	6,0	20,0	1,4	—	23,1
	3532	6,6	21,3	3,2	17,0	22,4
	Среднее	4,8	19,3	2,7	11,6	30,1
Биогенные осадки						
а) Слабокремнистые и кремнистые диатомовые илы						
Алевриты	3166	1,5	4,2	2,0	—	19,6
	3168	1,3	7,0	—	—	37,8
	3189	1,5	4,0	6,0	3,0	18,9
	Среднее	1,4	5,0	4,0	3,0	25,4
Алевритово-глинистые и глинистые илы	2116	2,0	19,0	3,3	—	66,5
	3114	1,6	15,0	4,8	9,0	65,8
	3145	1,4	5,0	2,6	—	28,0
	3162	3,5	20,0	5,0	—	39,9
	3163	3,0	19,0	—	—	44,1
	3443	3,6	6,4	1,5	—	12,6
	Среднее	2,5	14,1	3,4	9,0	42,8
б) Известковые форамниферные осадки						
Пески	3148	1,2	12,0	2,7	11,4	70,0
Мелкий алеврит	3208	1,0	22,0	—	—	154,0

Таблица 1 (окончание)

Тип осадка по гранулометрическому составу	Станция	Содержание $10^{-6}$ г/г				$\frac{I_0 \text{ расп./мин}}{Th \text{ расп./мин}}$
		Th	Io, экв. U	U	Ra, экв. U	
<b>Полигенные осадки</b>						
Красная глина	3154	7,2	40,0	6,6	2,1	38,5
	3156	7,0	45,0	8,0	19,5	45
	3206	10,0	24,0	5,2	—	16,8
	3471	5,0	34,0	3,8	—	47,6
	3476	7,6	32,0	3,2	—	29,4
	3481	6,0	23,0	2,4	—	26,6
	3495	5,4	20,0	1,8	—	25,9
	3625	8,6	26,0	3,2	29,0	21,0
	3746	8,0	27,3	3,6	40,0	23,8
	3797	4,0	97,5	3,0	—	170,8
	3873	15,0	86,0	3,6	50,0	39,9
	3995	3,2	36,2	3,0	72,0	79,1
	4068	1,4	29,5	4,5	25,2	147
	Среднее	6,8	40,0	4,0	9,8 33,3	51,7

неровными полосами тянутся вдоль восточных берегов материка. Для удобства рассмотрения весь материал подобран следующим образом: в табл. 1 приведены станции, соответствующие определенному типу осадков, в каждом типе осадков выделены фракции с различным гранулометрическим составом и, наконец, в каждом осадке результаты определения тория, иония, урана и радия и величины отношения между ними, рассчитанные только для средних показателей (концентрации иония и радия для удобства сравнения выражены в эквивалентах урана, т. е. при равновесии отношения иония к урану и радия к урану должны быть равны 1, отношения иония к торью даны в выражениях  $\frac{\text{число } \alpha \text{ расп./мин Io}}{\text{число } \alpha \text{ расп./мин Th}}$ ). Кроме того, места отбора проб отмечены на карте рис. 1, где одновременно с номером станции приведены содержания тория и иония, показывающие наиболее четкую картину пространственного распределения. Терригенные осадки по своему гранулометрическому характеру содержат три основные фракции: пески, алевролиты и алевроново-глинистые и глинистые илы. В этой группе осадков намечается совершенно отчетливая картина изменения содержания тория, иония и радия, в зависимости от гранулометрического состава (табл. 1), а именно, концентрация всех трех элементов закономерно возрастает при переходе от песков через алевролиты к глинистым илам. Так, среднее содержание тория в алевролитах почти в два раза больше, чем в песках, а в алевроново-глинистых илах примерно в два раза выше, чем в алевролитах. Еще отчетливее возрастает концентрация иония. Его содержание в глинистой фракции почти в десять раз выше, чем в песках, и в два раза выше, чем в алевролитах. Аналогичную картину показывает и радий. И только концентрация урана, близкая к  $3 \cdot 10^{-6}$  г/г, по-видимому, совершенно не связана с крупностью зерен, ибо ее величина весьма постоянна во всех трех фракциях. Таким образом, намечается отчетливая зависимость содержания радиоэлементов от размерности частиц осадка: пески существенно обеднены, а глинистые илы обогащены радиоэлементами, особенно ионием. Интересно отметить, что концентрация иония при переходе от песков к глинистым илам возрастает почти в десять раз, тогда как его изотопа — тория — всего лишь в четыре раза. Рассмотрение этого явления представляет интерес для понимания закономерности

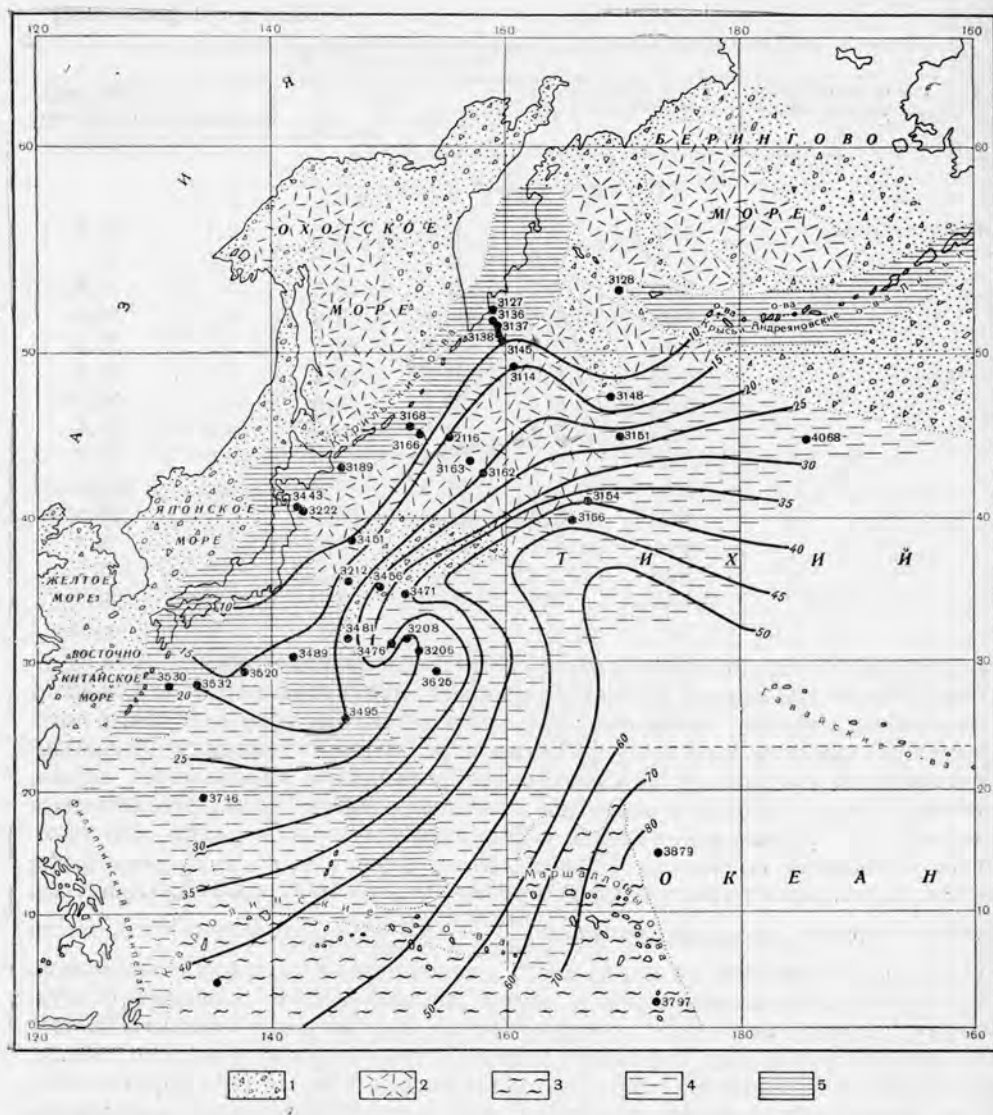


Рис. 1. Содержание иония в осадках северо-западной части Тихого океана

1 — терригенные осадки; 2 — диатомовые осадки; 3 — фораминиферовые осадки; 4 — красные глубоководные глины; 5 — вулканические осадки

процессов поступления на морское дно обоих изотопов, что важно для правильного использования иониевого и ионий-ториевого методов морской геохронологии. В литературе неоднократно высказывалось предположение, что оба изотопа находятся в морской воде в различной форме, но в определенном отношении, которое не меняется при поступлении обоих изотопов на морское дно. Так, Гольдберг и Койде [6] указывают, что  $\text{Th}^{232}$  происходит из континентальных или вулканических источников в то время как основная масса иония —  $\text{Th}^{230}$  — образуется из урана, имеющегося в морской воде, и только 25% иония в морской воде может быть земного происхождения. К аналогичному выводу приходят М. Е. Старик и другие [1, 2] при изучении распределения радиоэлементов в осадках Черного моря и донных отложениях Антарктики. Полу-

ченными нами данные по изучению терригенной группы илов качественно подтверждают это положение, ибо возрастание величины отношения  $I_0/Th$  при переходе от песков к алевритам и глинистым илам указывает на то, что ионий находится в морской воде в форме, значительно более легко сорбируемой, чем торий, причем наибольшей сорбционной способностью обладают, по-видимому, глинистые фракции осадка. Аналогичная картина получена и в осадках биогенной группы слабобремнистых и кремнистых диатомовых илов, т. е. при переходе от алевритов к глинистым илам концентрация тория возрастает вдвое, в то время как концентрация иония в три раза. Интересно, что глинистые фракции всех трех типов осадков показали возрастание величины отношения  $I_0/Th$  от 30 в терригенных к 50 в полигенных. Одинакова величина этого отношения во фракциях алевритов, где она равна 23—25. Следовательно, в районах океана, где имеет место преимущественное осаждение песчаных и алевритовых осадков морская вода обогащена ионием по сравнению с районами активного осаждения глинистых фракций. Кроме того, соответственно и величина отношения иония к торью в морской воде должна быть различна, ибо глинистые фракции увлекают преимущественно ионий по сравнению с торием. Таким образом, в воде над осадками с высоким отношением  $I_0/Th$  эта величина должна быть меньше, чем таковая в водах над осадками с низким содержанием величины этого отношения.

Как уже указывалось выше, радий показывает аналогичную картину по всем трем типам осадков; глинистые фракции примерно в десять раз богаче песчаных, а алевриты занимают промежуточное положение. Наиболее разумное объяснение этому явлению выдвигают Аррениус и Гольдберг [3], полагая, что наиболее важным механизмом, обуславливающим переход иония и радия в пелагические глины, является соосаждение с пелагическими глинистыми минералами, которые образуются в морской воде из соединений алюминия и кремния, растворенных в ней. По-видимому, именно поэтому не отмечается какой-либо определенной связи между содержанием радиоэлементов и литогенными компонентами осадков при валовом определении тех и других. Определяющими факторами при движении иония и радия (в меньшей степени тория) является не концентрация, а форма нахождения всей совокупности элементов, образующих пелагические глинистые минералы.

Особо следует рассмотреть поведение урана. Как показывает табл. 1, его содержание постоянно во всех типах осадков и не зависит от гранулометрической характеристики. Это указывает прежде всего на то, что его поступление на морское дно определяется не состоянием осадка, а формой существования самого урана в морской воде, где он находится в шестивалентном состоянии в форме карбонатного комплекса высокой стабильности [6]. Это обеспечивает для него относительно низкую сорбционную способность по сравнению с изотопами тория. Как показал Гольдберг [4], время жизни урана в океане определяется примерно в 500 000 лет, тогда как эта величина для тория определяется в 350 лет.

Величина отношения  $Th/U$  (для средних показателей) во всех типах осадка не превышает цифр 1,7—1,8 в глинистых фракциях и опускается до 0,3—0,7 в песках и алевритах. При постоянном содержании урана это указывает на то, что основная масса тория оседает в открытой полосе океана.

Величина отношения  $I_0/U$  во всех типах осадков в алевритовых и глинистых фракциях показывает отчетливое нарушение радиоактивного равновесия в сторону существенного превышения иония над ураном. В алевритах она равна примерно 4, тогда как в глинистых фракциях 7—10. В отдельных случаях в осадках, отобранных в открытых пространствах океана (ст. 3797), она достигает примерно 25. Песчаные фракции терригенных осадков несколько обеднены ионием по сравнению с имею-

щимся в них ураном. Отношение Ra/U показывает ту же закономерность, что и отношение Io/U, однако картина менее четко выражена. В терригенном типе эта величина возрастает при переходе от песков к алевролитам и к глинистым илам. Наибольшая величина, равная примерно 8, найдена в красной океанической глине.

Сопоставление всех данных по содержанию тория, иония, урана и радия во всех типах осадков и всех фракциях позволяет сделать общий вывод, что наиболее высокое содержание тория, иония и радия наблюдается в красной океанической глине. Причем основным индикатором радиоактивности является ионий, а затем радий. Концентрация этих элементов может рассматриваться как типовой признак, позволяющий отличить красную океаническую глину от других типов осадков, включая глинистые фракции илов. На самом деле, в глинистой и алевролитово-глинистой фракциях терригенных осадков содержание иония колеблется в пределах  $(10-26) \cdot 10^{-6} \text{ з/з}$  (в эквивалентах урана), в биогенных от  $(5-20) \cdot 10^{-6} \text{ з/з}$ , а в красной глубоководной глине от  $20-97 \cdot 10^{-6} \text{ з/з}$  в тех же единицах. То же можно сказать и о радии. Пределы его колебаний в глинистых осадках терригенных и биогенных илов равны  $(6-17) \cdot 10^{-6} \text{ з/з}$  (в эквивалентах урана), а в красной океанической глине  $(10-72) \cdot 10^{-6} \text{ з/з}$  (в эквивалентах урана). Как указывалось выше, данные по содержанию тория и иония нанесены на карту, на которой еще более отчетливо видна пространственная закономерность.

Так, в каждом из трех разрезов концентрация иония и менее четко тория возрастает по мере перехода от окраинных районов океана в глубь его открытых пространств. В самом длинном разрезе или станции 3222 содержат  $\sim 3,2 \cdot 10^{-6} \text{ з/з}$  Io (в эквивалентах урана), а станции 3797 уже  $\sim 97 \cdot 10^{-6} \text{ з/з}$  (в эквивалентах урана), т. е. имеет место почти тридцатикратное возрастание концентрации. В разрезах, достигающих  $30^\circ-40^\circ \text{ с. ш.}$  и  $156^\circ-170^\circ \text{ в. д.}$  эта величина достигает  $(40-45) \cdot 10^{-6} \text{ з/з}$  Io (в эквивалентах урана), показывая почти десятикратные возрастания. Такая картина полностью совпадает с картиной зависимости содержания радиоэлементов от типа осадка и от гранулометрического состава его, ибо полоса терригенных илов вдоль материка сменяется биогенной группой осадков, которые затем переходят в полигенные глинистые илы. Эта закономерность еще более отчетливо выступает при нанесении на карту линий равных концентраций иония и тория (рис. 1, 2). Рисунок 1 показывает определенное нарастание концентрации иония от материка к океану. При этом изолиния, отвечающая концентрации  $10 \cdot 10^{-6} \text{ з/з}$  Io, проходит по терригенным илам, пересекает биогенные осадки и вновь появляется в терригенных отложениях. Несомненно, что во всех трех типах осадка она проходит по фракциям одинакового гранулометрического состава (опорные точки ст. 3451 — алевролитово-глинистый и глинистый ил терригенной группы, ст. 3145 — алевролитово-глинистый и глинистый ил биогенной группы). Изолиния, отвечающая концентрации иония, равной  $20 \cdot 10^{-6} \text{ з/з}$  (в эквивалентах урана), проходит по биогенным, терригенным и полигенным осадкам, соединяя фракции одинаковой гранулометрии (опорный пункт ст. 3162 — алевролитово-глинистый ил, ст. 3495 — глинистый ил и ст. 3530 — алевролитово-глинистый и глинистый ил терригенной группы). Изолинии высоких концентраций проходят по красным океаническим глинам. Интересно, что в области между  $30-40^\circ \text{ с. ш.}$  и  $146^\circ-156^\circ \text{ в. д.}$  имеет место определенное сгущение линий. В этой области собираются линии концентрации  $25-45 \cdot 10^{-6} \text{ з/з}$  (в эквивалентах урана), образуя улиткообразный завиток. Характерно, что это сгущение находится в области развития красных океанических глин. Очевидно, он отображает большое разнообразие гранулометрического состава полигенных осадков. Области концентрации иония выше  $45 \text{ з/з} \cdot 10^{-6}$  (в эквивалентах урана) находятся в открытом океане. К сожалению, малое число эксперимен-

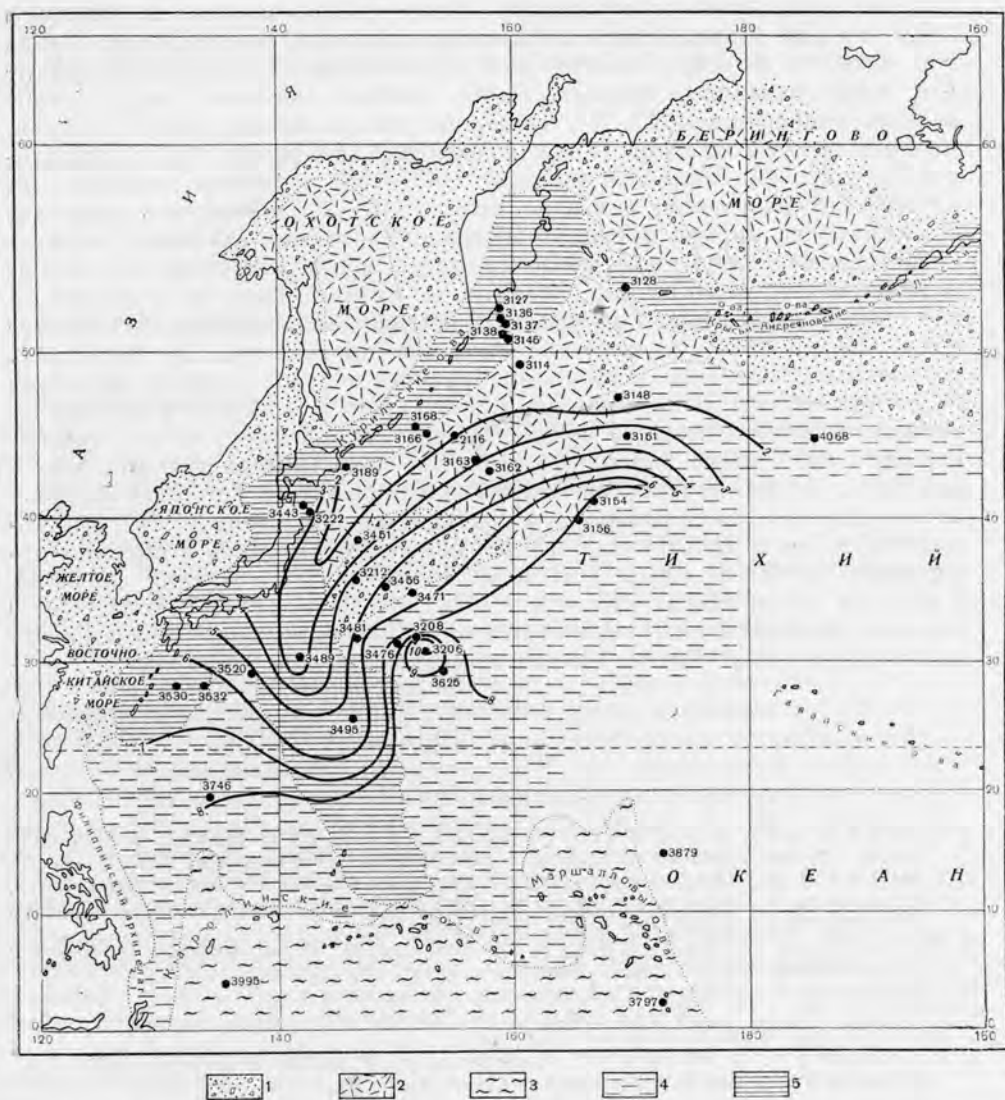


Рис. 2. Содержание тория в осадках северо-западной части Тихого океана  
Условные обозначения см. рис. 1

талых точек не позволяет воспроизвести подробную картину нарастания содержания тория.

На рисунке 2 нанесены линии равных концентраций тория на фоне основных типов осадков. Относительно монотонная картина нарастания концентрации тория от континента в глубь океана в северных районах осложняется в южных появлением области сгущения линий, которые острым выступом направлены в открытый океан. Причем по периферии области близко к матерiku вновь появляются районы с высокой концентрацией тория. Это соответствует наличию здесь глинистых илов (опорные станции 3530, 3532). Интересно отметить, что это место является как бы естественным продолжением двух выступов: выступ биогенных осадков продолжается выступом терригенных илов, внедряющихся в красные океанические глины. Причем этот язык точно совпадает с областью развития вулканогенных осадков. Это подтверждает заключение Гольдберга

[6], что  $\text{Th}^{232}$  попадает в морскую воду не только из континентальных, но и из вулканогенных источников. Следует еще отметить, что величины концентраций тория, найденные в северо-восточной части Тихого океана в области тех же широт, находятся в тех же пределах, что и наши данные для северо-западных районов. Особо следует отметить распределение величин отношения  $\text{Io}/\text{Th}$  [5], найденных для различных широт океанов. Как указывает Гольдберг [6], распределение отношения  $\text{Io}/\text{Th}$  контролируется широтой. Наиболее высокие (143—158) величины найдены им на юге Тихого океана, наиболее низкие (16—25) в северных широтах. К сожалению, авторы приводят экстраполированные значения, которые представляют только теоретический интерес, ибо отражают не те условия, которые имеют место на дне океана, а те, которые были бы, если бы на дне океана не протекали процессы, приводящие к смещению этой величины. Кроме того, определение изотопов проводилось во фракциях, полученных выщелачиванием анализируемого образца соляной кислотой, но не при полном разложении его сплавлением. Это лишает возможности произвести количественные сравнения результатов, полученных нами и Гольдбергом. Однако можно отметить, что качественная картина повторяется, т. е. наиболее высокие значения отношения  $\text{Io}/\text{Th} = 170$  найдены около экватора, наименьшие — в области северных широт. Но количественность этого явления нарушается появлением станций с высоким отношением  $\text{Io}/\text{Th}$  на севере (ст. 4068,  $\text{Io}/\text{Th} = 147$ ) и низких значений в области более низких широт (ст. 3745,  $\text{Io}/\text{Th} = 23,8$ ). Такова общая картина распределения радиоэлементов в поверхностном слое осадков, выстилающих ложе Тихого океана в северо-западной части его.

*Институт геохимии и аналитической химии  
им. В. И. Вернадского АН СССР*

#### Л и т е р а т у р а

1. Старик И. Е., Кузнецов Ю. В., Легин В. К. О формах нахождения урана и тория в донных отложениях Антарктики.— *Радиохимия*, 1959, 1, № 3.
2. Старик И. Е., Николаев Д. С., Лазарев К. Ф., Кузнецов Ю. В., Легин В. К., Гращенко С. М. Распределение радиоэлементов в осадках Черного моря.— *Докл. АН СССР*, 1959, 129, № 5.
3. Arrhenius L., Goldberg E. D. Distribution of radioactivity in pelagic clays.— *Tellus*, 1955, 7, № 2, Contrib. scripps Inst. Oceanogr.
4. Goldberg E. D. Physics and chemistry. *Earth*, 1961, 4.
5. Goldberg E. D., Koide M. Ionium-thorium chronology in deep-sea sediments of the Pacific.— *Science*, 1958, 128.
6. Goldberg E. D., Koide M. Geochronological studies of deep-sea sediments by the  $\text{Io}/\text{Th}$  method.— *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1962, 25.

Г. В. Горшков, О. С. Цветков

## НЕЙТРОННОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ ПРИРОДНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ

В недрах земной коры с нейтронным излучением и процессами, которые приводят к его возникновению, связаны сложные и многообразные ядерные превращения. Вследствие этих превращений в природных образованиях происходят сдвиги в относительной изотопной распространенности элементов.

Рассматриваемый вопрос о естественном нейтронном излучении отличается большим своеобразием и многогранностью, занимая промежуточное положение между целым рядом научных дисциплин: ядерной физикой, геофизикой, радиохимией, геохимией, геологией и др.

Целью настоящей работы являлось исследование нейтронного излучения минералов и горных пород, а также изучение образования нейтронов в природных объектах и под действием четырех основных факторов: реакции ( $\alpha, n$ ) в породах земной коры, спонтанного деления тяжелых ядер, нейтронно-индуцированного деления  $U^{235}$  и образования нейтронов за счет космических лучей. На основании проделанной работы также представилось возможным количественно оценить накопление некоторых продуктов ядерных превращений.

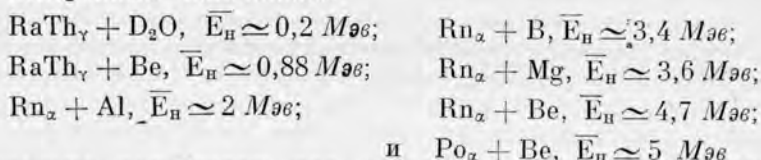
Измерения нейтронного излучения проводились с помощью сцинтилляционного счетчика медленных нейтронов. Счетчик и блок-схема прибора были кратко описаны в работе [9]. В дальнейшем [4] счетчик был нами усовершенствован, благодаря чему нижний предел чувствительности установки удалось снизить примерно в пятнадцать раз. Счетчик, примененный в настоящей работе, состоит из детектора медленных нейтронов в виде диска диаметром 200 мм и такого же по диаметру фотоэлектронного умножителя. Детектор медленных нейтронов изготовлен по ранее разработанному методу [11] на основе борного ангидрида, обогащенного изотопом  $B^{10}$  до 91% и сернистого цинка. Толщина рабочего слоя детектора равна  $110 \text{ мг/см}^2$ , размер гранул составляет  $0,85 \pm 0,15 \text{ мм}$  [11].

Геометрия опыта по определению полного числа нейтронов, испускаемых исследуемыми образцами минералов и руд, показана на рис. 1. При этом размер воздушной полости для образцов весом до 5 кг составлял  $12 \times 12 \times 6 \text{ см}$ . Для образцов с большим весом полость увеличивалась до  $30 \times 30 \times 25 \text{ см}$ , так что геометрия опыта позволяла измерять образцы весом примерно до 70 кг. Эти оба варианта геометрии калибровались отдельно.

Зависимость абсолютной эффективности<sup>1</sup> регистрации нейтронов  $\mathcal{E}_n$  от средней энергии нейтронов  $\bar{E}_n$  была определена с помощью семи образ-

<sup>1</sup> Под абсолютной эффективностью  $\mathcal{E}_n$  понимается отношение числа зарегистрированных импульсов кадмиевой разности к полному числу нейтронов, испускаемых источником.

цовых нейтронных источников:



Результаты калибровки для «полости» размером  $12 \times 12 \times 6$  см представлены на рис. 2.

Для измерения нейтронного излучения пород в условиях естественного залегания в горных выработках установку необходимо также откалибровать

в требуемой рабочей геометрии в известном потоке тепловых нейтронов. Измерение абсолютного значения потока тепловых нейтронов производилось по методу, предложенному А. Н. Силантьевым и нами [8].

Эффективность регистрации установки для диффузного потока тепловых нейтронов в выбранном режиме работы найдена равной  $12,9 \pm 0,9\%$ , а соответствующая ей чувствительность прибора равна примерно  $40 \text{ и.мп./нейтр.см}^{-2}$ .

Контроль за чувствительностью установки при длительных измерениях осуществлялся с помощью  $8\text{RaD} - \text{Po}_\alpha + \text{Be}$  источников (период полураспада 22 года) с общей интенсивностью около  $200 \text{ нейтр./сек}$ , равномерно распределенных по объему парафинового куба с ребром 25 см.

Все измерения нейтронного излучения, выполненные в настоящей работе, производились различным методом с применением 1 мм кадмиевого экрана, окружавшего со всех сторон счетчик. При

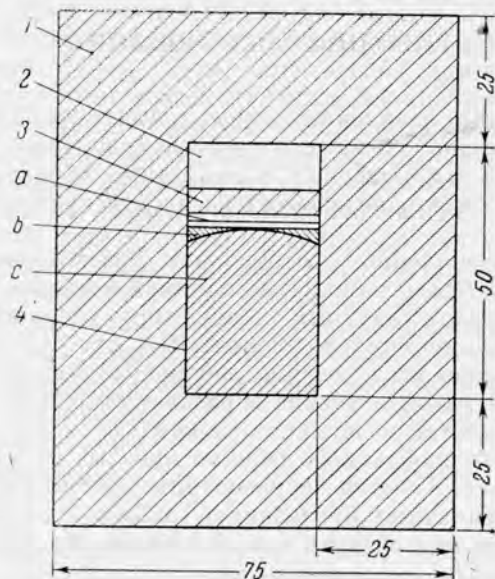


Рис. 1. Схема геометрии опыта:

1 — парафиновый экран; 2 — воздушная полость для измеряемого образца; 3 — замедлитель (парафин), толщина 4 см; 4 — алюминиевый кожух, внутри которого размещен сцинтилляционный счетчик: а) детектор медленных нейтронов; б) плексигласовый светопровод; с) фотозлектронный умножитель, диаметр фотокатода 200 мм

этом разность попаданий счетчика без кадмия и с кадмиевым экраном давала чистый эффект, обусловленный только нейтронами. За фон условно принимался эффект с кадмиевым экраном, обусловленный в основном следами надкадмиевых нейтронов и быстрых нейтронов, присчетом импульсов от  $\gamma$ -квантов, а также собственным фоном детектора, вызванным естественной  $\alpha$ -загрязненностью материалов детектора. Специальным опытом в подземном помещении было показано, что фон детектора, вызванный естественной  $\alpha$ -загрязненностью последнего, составляет  $6 \text{ и.мп./сутки} \cdot \text{см}^2$  детектора.

С целью исключения влияния космического излучения измерения минералов и руд проводились в подземном помещении на глубине, соответствующей 200 м водяного эквивалента. Измерения нейтронного излучения пород проводились в горных выработках, глубина которых варьировала в основном от 20 до 80 м.

Нижний предел чувствительности установки при указанных выше условиях измерений для потока медленных нейтронов составлял  $0,00002 \text{ нейтр./сек} \cdot \text{см}^2$  и для быстрых нейтронов, в эквиваленте спектра  $\text{Po}_\alpha + \text{Be}$  источника,  $0,05 \text{ нейтр./сек} \cdot \text{4л}$ .

Во всех измеренных результатах настоящей работы даны абсолютные квадратичные ошибки. Возможная систематическая ошибка, связанная с калибровками рабочих геометрий, неопределенностью средних энергий нейтронов, по нашей оценке, не превышает 10—15%.

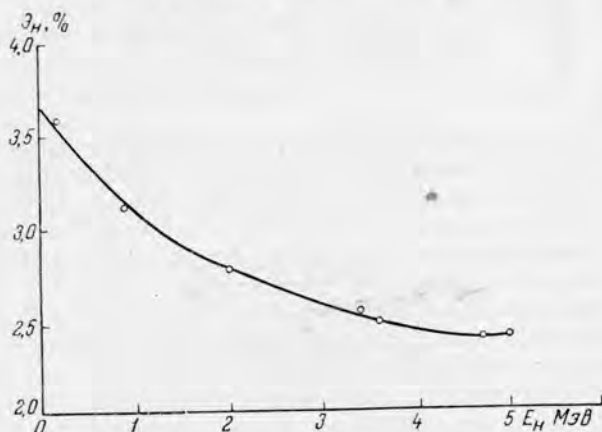


Рис. 2. Зависимость эффективности регистрации  $\epsilon_n$  от средней энергии нейтронов  $E_n$

#### КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ИССЛЕДУЕМЫХ ОБРАЗЦОВ<sup>1</sup>

Для изучения нейтронного излучения минералов были взяты 12 музейных образцов. Отбор производился так, чтобы по возможности охватить наиболее типичные урановые (смолка, уранинит, кюрит и др.), ториевые (торит, ферриторит, монацит) минералы и минералы, содержащие заметные количества редких земель (обручевит, хлопинит, эвксенит и др.). Для 9 из них были известны химические составы, результаты которых в большинстве случаев опубликованы. В частности, для уранинита — в работе В. А. Леоновой [15] (анализ 17), для эвксенита и монацита — в работе В. С. Салтыковой [21] (материал А. П. Калиты), для обручевита (коричневая разновидность) — в работе А. П. Калиты [18]. Хлопинит был близок, за исключением содержания титана, по своему составу к самарскиту [21]. Состав карбурана взят по Л. Н. Лабунцову (Карелия, жила Тэдино), урановой смолки по данным [30] (Иохимсталь, анализ 52).

Поскольку большинство весовых анализов выполнены с чувствительностью примерно до 0,005%, то ряд примесей легких элементов (Li, Be, B, N), содержание которых обычно в радиоактивных минералах значительно меньше указанной величины, анализом, к сожалению, не были охвачены. Во всех образцах уран и торий находились практически в полном радиоактивном равновесии со своими продуктами распада. Разложение суммы редких земель на отдельные элементы производилось с учетом данных работ [13, 15, 22]. Для кюрита и смолки отношение иттриевых земель к цериевым было принято таким же, как для уранинита [21, 22].

Содержание легких элементов (Li, Be, B, F, C, N) для гранитарапакиви, сланца ( $U = 3,2 \cdot 10^{-4}\%$ ) средний состав земной коры, а также содержание редких земель принято по данным А. П. Виноградова [2].

<sup>1</sup> Пользуясь случаем, авторы приносят глубокую признательность за любезное предоставление и помощь в подборе исследуемых образцов сотрудникам Ленинградского государственного университета В. А. Леоновой, А. А. Жангурову, А. С. Сергееву, В. В. Котельникову, а также сотрудникам других организаций, оказавших большое содействие в выполнении работы.

Результаты измерений нейтронного излучения минералов и пород

п/п №	Образец	Место нахождения, возраст, млн. лет	Вес образца, г	Содержание, %		Интенсивность образования спектра $^{90}\text{Th} + ^{232}\text{Th}$ /сек.4π	$\bar{E}_n, \text{Meв}$	$I$ с учетом $\bar{E}_n$ , нейтр/сек.4π	Выход нейтронов		Доля спонтанного излучения $^{235}\text{U}$ , %
				U	Th				нейтр/млн.г U, Th	нейтр/сек.100г	
1	Уран металлический	—	530	99,8	0,005	12,0±0,1	1,8	10,0±0,09	1,13±0,01	1,88±0,02	100
2	Урановая смола	Похимсталь	163	65,14	—	4,37±0,15	2	3,77±0,1	2,13±0,06	2,31±0,06	53
3	Уранинит	Карелия, 1950	361,5	60,8	1,97	8,32±0,16	1,9	7,05±0,1	1,86±0,04	1,95±0,04	61
4	Кюрит	Карелия, 1950	30	56,19	2,03	0,59±0,05	1,9	0,50±0,04	1,78±0,14	1,67±0,13	64
5	Титано-гангалонобат	—	275	~20	Следы	2,36±0,07	2	1,97±0,06	2,15±0,06	0,72±0,02	53
6	Обручевит (коричн.)	Карелия, 1950	429	8,74	0,1	1,53±0,08	2	1,32±0,06	2,1±0,1	0,31±0,02	54
7	Хлопнит	—	542	8,76	0,1	1,21±0,06	2	1,04±0,05	1,30±0,06	0,19±0,01	86
8	Эвксенит	Карелия, 1950	290	9,8	0,54	1,83±0,05	1,8	1,53±0,04	3,1±0,1	0,53±0,01	35
9	Давидит	—	1200	4,3	0,07	2,36±0,07	1,8	1,97±0,06	2,26±0,06	0,16±0,04	50
10	Карбуран	Карелия, 1950	91	4,76	0,58	0,18±0,03	2,3	0,16±0,03	2,0±0,3	0,18±0,3	57
11	Торит	—	415	0,05	65	4,06±0,09	1,8	3,38±0,07	0,75±0,02	0,81±0,02	0,1
12	Ферриторит	—	1230	0,01	10,22	3,05±0,07	1,8	2,54±0,06	1,21±0,03	0,21±0,01	0,1
13	Монацит	—	1085	Следы	4,83	0,25±0,04	2,6	0,23±0,03	0,26±0,04	0,021±0,003	0,1
14	Порода, обогащенная смолкой	—	400	29,5	Следы	4,53±0,06	—	—	2,31±0,03	1,13±0,02	59
15	То же	—	300	2,1	Следы	0,44±0,08	2,1	0,37±0,07	3,6±0,6	0,12±0,02	32
16	Порода, обогащенная смолкой	—	2600	1,53	0,16	5,3±0,1	1,9	4,4±0,1	6,0±0,1	0,17±0,02	19
17	Сланец	—	22500	0,044	0,005	0,63±0,09	2,4	0,56±0,08	3,4±0,5	2,5·10 <sup>-3</sup> ± 3·10 <sup>-4</sup>	33
18	Порода, обогащенная гачетолитом	—	4000	0,11	Следы	0,43±0,04	—	—	5,9±0,5	0,011±0,001	23

## НЕЙТРОННОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ МИНЕРАЛОВ

Исследование естественного нейтронного излучения минералов и руд представляет особый интерес в связи с эффектами изотопных смещений, обнаруженных в последнее время в урановых и ториевых минералах для целого ряда легких элементов (He, Li, N, Ne, Ar и др.) [10, 27].

Согласно расчета Моррисона, Пайна [33], Буркхардта [27], Орджикидзе [16] некоторые из измеренных сдвигов изотопных отношений можно объяснить ядерными процессами, которые имеют место в этих минералах и рудах.

Непосредственно измерение нейтронного излучения некоторых минералов и руд проводилось Моррисоном, Пайном [33] и Чердынцевым, Кашкаровым [14]. Однако нейтронное излучение ряда минералов (например, эвксенита, монацита, уранинита), в которых были обнаружены продукты ядерных превращений, оставалось неизученным.

Результаты измерений нейтронного излучения минералов представлены в табл. 1. В этой же таблице приведены результаты измерения некоторых образцов пород с повышенным содержанием радиоактивных элементов. Данные для пород (№ 15 и № 17) будут представлять интерес в связи с изучением потока медленных нейтронов в горных выработках. Отметим лишь, что повышенный выход нейтронов на единицу веса урана связан с повышенным содержанием в этих образцах легких элементов (Al, Na, Mg, Si, F и др.).

Нейтронное излучение большинства минералов, за исключением смолки [33, 14], торита [33] и ферриторита [14], измерено впервые.

Для сравнения приводим данные по нейтронному излучению (нейтр/мин · г. U, Th), полученные разными авторами:

Таблица 2

Нейтронное излучение некоторых минералов

Смолка	Торит	Ферриторит	Авторы
1,86±0,24	0,42±0,12	—	Моррисон, Пайн [33]
2,05±0,10	—	1,48±0,005	Чердынцев, Кашкаров [14]
2,13±0,06	0,75±0,02	1,21±0,03	Настоящая работа

## НЕЙТРОННОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ ГОРНЫХ ПОРОД В УСЛОВИЯХ ЕСТЕСТВЕННОГО ЗАЛЕГАНИЯ

Краткое рассмотрение и перечень работ, посвященных изучению нейтронного излучения в горных выработках, приведен в работах [6, 9]. Особо следует отметить большую проделанную работу по изучению естественного нейтронного излучения Чердынцевым и сотрудниками. Перечень работ и результаты исследования этой группы приведены ими в работах [24, 25]. Тем не менее многие важные вопросы еще не изучены. Среди них в первую очередь нужно отметить количественно не рассмотренный до настоящего времени вопрос об основных источниках нейтронного излучения природных образований, а также вопрос о нейтронной интенсивности наиболее распространенных пород с нормальным содержанием радиоактивных элементов.

Ранее С. П. Хормушко и нами [9] при сравнении нейтронного излучения атмосферы и земной коры было показано, что интенсивность нейтронного излучения горных пород с нормальным содержанием радиоак-

тивных элементов меньше 5% от интенсивности нейтронного излучения на поверхности выработок (на уровне моря, 60° с. ш.).

Располагая более совершенной аппаратурой по сравнению с [9] (нижний предел чувствительности установки удалось снизить примерно в 15 раз), мы вслед за этим попытались в течение 1960—1961 гг. уже количественно измерить поток медленных нейтронов в породах с низким содержанием радиоактивных элементов (мрамор, сланец, гранит) (табл. 3).

Таблица 3  
Результаты измерений потока медленных нейтронов [8]

Порода	$\gamma$ -актив- ность, мкр/час	Вариант измере- ния	Время изме- рения, час	Число за- регистри- рованных импульсов	Разность эффектов без кад- мия и с кадмием	
					имп/мин	нейтр/сутки · см <sup>2</sup>
Сланец ( $U =$ $= 3 \cdot 10^{-4} \%$ )	40 ± 2	Без кадмия	8,33	715	7,6 ± 4,3	4,7 ± 2,6
		С кадмием	8,25	645		
Мрамор . . .	12 ± 3	Без кадмия	40,25	3 597	9,3 ± 2,2	5,8 ± 1,4
		С кадмием	29,17	2 337		
Гранит-рапаки- ви	45 ± 5	Без кадмия	31,0	2 979	21,2 ± 2,5	13,1 ± 1,6
		С кадмием	25,0	1 923		
Сланец . . . .	225 ± 30	Без кадмия	15,4	4 419	180 ± 5	112 ± 4
		С кадмием	16,7	1 786		
Порода, обога- щенная смол- кой	1300 ± 100	Без кадмия	1,5	586	181 ± 23	154 ± 19
		С кадмием	0,75	157		
Порода, обога- щенная смол- кой	2500 ± 300	Без кадмия	7,75	5 375	411 ± 12	349 ± 10
			5,57	1 571		

В этой же таблице приведены результаты измерений для горных выработок с повышенным содержанием радиоактивных элементов. Отметим, что для пород, обогащенных смолкой, коэффициент перехода от числа импульсов кадмиевой разности к потоку медленных нейтронов несколько отличается от подобного коэффициента для остальных пород ввиду использования двух вариантов (сетевой и полупроводниковой) установки.

В процессе работы нами было отмечено, что в пределах одной выработки поток медленных нейтронов увеличивался примерно пропорционально с увеличением  $\gamma$ -активности. В более общем случае, а также при сопоставлении результатов измерений различных выработок эта зависимость носит более сложный, но тем не менее поддающийся количественному объяснению характер.

Для определения полной нейтронной интенсивности на единицу веса из мест измерений в выработках были отобраны образцы пород. Для сланца (225  $\gamma$ ) и породы (2500  $\gamma$ ) результаты измерений представлены в табл. 1 (№ 17 и 15). Из этих данных следует, что полное число нейтронов, испускаемых тонной породы ( $U = 2,1\%$ ) и тонной сланца ( $U = 0,044\%$ ), равно соответственно 1200 нейтр/сек и 25 нейтр/сек, т. е. различается в 48 раз, в то время как поток тепловых нейтронов различается примерно лишь в 3 раза. На этом примере четко проявляется влияние на величину потока тепловых нейтронов химического состава пород, в частности различного содержания элементов с большим сечением захвата для тепловых нейтронов.

Полное число нейтронов, испускаемых гранитом и сланцем ( $U = 3,2 \cdot 10^{-4}\%$ ) определено равным 1,03 нейтр/сек · т гранита и 0,33 нейтр/сек · т сланца. При этом для гранита на долю нейтронов от

спонтанного деления  $U^{238}$  приходится около 12%. Доля нейтронов, обусловленная  $(\alpha, n)$ -процессами под действием  $\alpha$ -частиц уранового семейства, составляет около 21%. Доля нейтронов за счет  $(\alpha, n)$ -реакций под действием частиц ториевого семейства для гранита составляет около 66% от величины наблюдаемого выхода.

### ИСТОЧНИКИ НЕЙТРОНОВ В ПРИРОДНЫХ ОБРАЗОВАНИЯХ

Как будет показано ниже, основными процессами, которые приводят к образованию естественного нейтронного излучения, являются: 1) самопроизвольное деление тяжелых ядер; 2) реакции типа  $(\alpha, n)$  на легких элементах под действием естественных  $\alpha$ -излучателей, 3) образование нейтронов в земной коре под действием космического излучения; 4) деление  $U^{235}$  под действием вторичных нейтронов.

Эти процессы необходимо количественно рассмотреть в приложении к природным образованиям и показать, что их интенсивность практически достаточна для объяснения природы нейтронного излучения исследованных образцов.

#### 1. Самопроизвольное деление тяжелых ядер

Одной из компонент естественного нейтронного излучения является самопроизвольное деление  $U^{238}$ .

При определении указанной доли самопроизвольного деления нами был использован результат, полученный в условиях настоящего опыта. Для измерения скорости счета нейтронов было взято 530 г металлического урана природного изотопного состава с содержанием основного вещества 99,8%. Так как средняя энергия нейтронов спектра самопроизвольного деления урана составляет 1,8 Мэв [35], то следует, что число нейтронов в секунду на грамм урана равно  $1,88 \cdot 10^{-2}$ . Если принять, что на акт деления испускается в среднем  $\bar{\nu} = 2,4 \pm 0,3$  нейтрона [32], то с помощью соотношения;

$$T_{1/2} = \frac{0,693 \cdot N_{AB} \cdot \bar{\nu}}{A_n},$$

где  $A_n$  — число нейтронов в год на грамм · атом урана;  $N_{AB}$  — число Авогадро, нетрудно показать, что измеренная величина соответствует периоду полураспада самопроизвольного деления ( $T_{1/2}$ ) урана, равному  $(7,1 \pm 0,9) \cdot 10^{15}$  лет. Этот результат находится в согласии с величиной  $(8 \cdot 0,20,3) \cdot 10^{15}$  лет [34], принятой [18] в качестве наиболее достоверной.

Данные, полученные для доли нейтронов самопроизвольного деления  $U^{238}$  исследованных образцов, сведены в табл. 4.

Для урановых минералов эта величина в зависимости от химического состава минералов колеблется от 35 до 86%. Для урановой смолки она равна 53%, для уранинита — 61%, а для ториевого минерала торита лишь 0,1% от полной величины измеренного выхода нейтронов.

Для сланца ( $U = 3,2 \cdot 10^{-4}\%$ ,  $Th = 1,1 \cdot 10^{-3}\%$ ) и гранита-рапакиви ( $U = 6 \cdot 10^{-4}\%$ ,  $Th = 4 \cdot 10^{-3}\%$ ), т. е. пород с нормальным содержанием радиоактивных элементов, доля нейтронов, обусловленная самопроизвольным делением, составляет соответственно около 18 и 12% (табл. 4). Если принять, что земная кора в среднем содержит  $U = 1,3 \cdot 10^{-4}\%$  и  $Th = 5 \cdot 10^{-4}\%$  [28], то эта величина составляет примерно 17% от полной величины ожидаемого нейтронного излучения.

Данные, полученные разными авторами для самопроизвольного деления  $Th^{232}$ , варьируют в пределах нескольких порядков от  $10^{22}$  лет [23] до  $4 \cdot 10^{17}$  лет [17]. Если принять период полураспада, по данным Сегрэ,  $1,4 \cdot 10^{18}$  лет [34] и число нейтронов, испускаемых на акт деления тория 2,9, то можно показать, что 1 г  $Th^{232}$  испускает  $1,2 \cdot 10^{-4}$  нейтр/сек.

## Доля нейтронов, обусловленная различными процессами

Образец	Измеренный выход нейтр/10 <sup>6</sup> α- частиц	Ожидаемый выход, обусловленный спонтанным давлением U <sup>235</sup> , Th <sup>232</sup> , делением U <sup>235</sup> и (α, n)-реакциями											Всего
		U <sup>235</sup>	Th <sup>232</sup>	U <sup>235</sup>	C	O	F	Na	Mg	Al	Si		
		Вклад отдельных процессов от измеренного выхода, %											
		нейтр/10 <sup>6</sup> α-частиц	U <sup>235</sup>	Th <sup>232</sup>	U <sup>235</sup>	C	O	F	Na	Mg	Al	Si	Всего
Урановая смолка . . .	0,36±0,01	0,34	16	—	—	—	13,6	—	8,1	0,7	—	3,5	95
Уранинит . . . . .	0,32±0,01	0,26	4	—	—	14,4	—	—	—	1,6	—	—	79
Кюрит . . . . .	0,30±0,02	0,25	4,6	—	—	18,5	—	—	—	1,9	—	—	88,4
Обручевит . . . . .	0,36±0,02	0,42	0,14	—	—	17	—	—	9,7	0,8	35,5	1,2	118
Хлошинит . . . . .	0,26±0,01	0,28	0,12	—	—	19,6	—	—	13,6	0,7	2,1	0,4	111
Эвксенит . . . . .	0,54±0,01	0,39	—	—	34	10,8	—	21,9	1,1	0,3	1,8	0,5	72
Карбуран . . . . .	0,36±0,05	0,34	—	—	—	7	—	—	0,1	—	0,3	0,1	94
Монацит . . . . .	0,18±0,02	0,18	—	2,7	—	62,6	—	—	—	1,5	22,5	10,6	100
Сланец (U=0,044%) . . .	0,56±0,01	0,45	—	—	1,0	13,9	—	1,4	2,6	3,4	18,6	14,9	80
Гранит-рацакиви . . . .	0,65±0,05	0,58	—	—	0,1	17,4	—	2,2	8,5	1,5	28,4	20,0	90
Сланец (U=3,2·10 <sup>-4</sup> %) . .	0,54±0,02	0,57	—	—	0,6	17,6	—	1,4	2,1	5,9	39,3	14,4	106
Средний состав земной коры . . . . .	—	0,59	—	—	0,05	16	—	0,8	8,5	8,3	34	16	—

Вклад нейтронов за счет самопроизвольного деления тория, оцененный при указанных условиях, достигает наибольшей величины для ториевых минералов — монацита, торита и составляет соответственно 2,7 и 1% от полной величины измеренного нейтронного излучения.

## 2. Реакции ( $\alpha$ , $n$ ) на легких элементах под действием $\alpha$ -частиц естественных радиоактивных семейств

С целью количественной оценки интенсивности естественного нейтронного излучения, обусловленной ( $\alpha$ ,  $n$ )-процессами, Зябкиным и нами [4, 5, 10] были проделаны специальные опыты по определению выхода нейтронов на легких элементах под действием  $\alpha$ -частиц различных энергий в интервале от 4 до 8,7 *меэв*. В работе [4] проведены опыты по определению выхода нейтронов для легких элементов под действием  $\alpha$ -частиц полония.

В работе [5] изучен выход нейтронов примерно для 30 химических соединений, пород и минералов (в том числе и для образцов, изучаемых в настоящей работе) под действием  $\alpha$ -частиц радона и его продуктов распада. Далее, нами в работе [10] изучен выход нейтронов на легких элементах под действием  $\alpha$ -частиц урана, тория и их продуктов распада включительно до полония и ThC соответственно. В результате этих исследований была установлена с некоторыми допущениями эмпирическая зависимость выхода нейтронов для соответствующих легких элементов от энергии  $\alpha$ -частиц. Изучена зависимость выхода нейтронов от весового и химического составов источника. Произведена оценка относительного вклада в полный выход нейтронов некоторыми элементами, входящими в состав некоторых пород и минералов. Так, например, для гранита, сланца и глауконита наибольший вклад в наблюдаемый выход нейтронов дают соответственно алюминий около 35%, кремний около 20%, кислород около 15%, натрий около 7% и магний около 4%.

Выход нейтронов на 1 млн.  $\alpha$ -частиц равновесных радиоактивных семейств с поправками на химический состав мишени и на потерю энергии  $\alpha$ -частиц в источнике представлен в табл. 5. Выход для мишени — гранит был найден равным  $0,14$  н/ $10^6$   $\alpha$ -частиц U-ряда и  $0,43$  нейтр/ $10^6$   $\alpha$ -частиц Th-ряда. Отсюда нетрудно показать, что для обычного гранита-рапакиви с содержанием U =  $6 \cdot 10^{-4}\%$ , Th =  $40 \cdot 10^{-4}\%$  величина выхода равна  $0,65$  нейтр/ $10^6$   $\alpha$ -частиц или  $1,03$  нейтр/сек  $\cdot$  т гранита. Аналогично этому, выход для сланца с содержанием U =  $3,2 \cdot 10^{-4}\%$ , Th =  $11 \cdot 10^{-4}\%$ , определен равным  $0,54$  нейтр/ $10^6$   $\alpha$ -частиц или  $0,33$  нейтр/сек  $\cdot$  т сланца.

Таблица 5

Выход нейтронов на  $10^6$   $\alpha$ -частиц для толстых мишеней

Элемент-мишень	нейтр/ $10^6$ $\alpha$ -частиц равновесного семейства		
	U-ряд	Th-ряд	AcU-ряд
Be	$91 \pm 2$	$126 \pm 3$	118
B	$21 \pm 1$	$27 \pm 1$	25
C	$0,17 \pm 0,02$	$0,31 \pm 0,04$	0,24
O	$0,12 \pm 0,02$	$0,25 \pm 0,03$	—
F	$13 \pm 0,5$	$20 \pm 1$	17,4
Na	$1,9 \pm 0,5$	$2,9 \pm 0,4$	2,14
Mg	$2,1 \pm 0,3$	$3,6 \pm 0,2$	2,84
Al	$1,5 \pm 0,1$	$3,5 \pm 0,1$	2,24
Si	$0,26 \pm 0,03$	$0,51 \pm 0,06$	0,38

Для многокомпонентной «разбавленной» гомогенной смеси, состоящей из нескольких легких элементов,  $\alpha$ -излучателя и примесей тяжелых элементов, необходимо знать зависимость выхода нейтронов от весового и химического составов. Эта полуэмпирическая зависимость, полученная в работе [10] на основании изучения десяти различных типов источников, в общем виде может быть представлена с помощью следующего соотношения:

$$Q = \sum_{k=1}^n Q_0(k) \cdot \frac{N_k S_k}{\sum_{L=1}^m N_L S_L},$$

где  $Q$  — выход нейтронов для многокомпонентной смеси;  $Q_0(k)$  — максимальный выход нейтронов на легком элементе  $K$  для толстой мишени, т. е. выход при  $\frac{N \cdot S}{\sum N_i S_i} \rightarrow 1$ ;  $N_K$  — относительное число атомов легкого элемента;  $S_K$  — относительная атомная тормозная способность элемента  $K$ ;  $n$  — число легких элементов, испускающих нейтроны в составе мишени;  $\sum_{L=1}^m N_L S_L$  — сумма по всем элементам  $m$  произведений относительных чисел атомов на относительные атомные тормозные способности.

Используя указанные выше данные и зная химический состав исследуемого образца, можно определить вклад нейтронов, обусловленный ( $\alpha, n$ )-процессами.

Результаты ожидаемого выхода для минералов и пород с известным химическим составом сведены в табл. 4. К сожалению, для торита и ферриторита химическим анализом не был охвачен фтор, но при микроскопическом изучении было видно, что торит и ферриторит частично корродированы флюоритом, тонкие прожилки которого проникали в массу образцов. Несомненно, что несколько повышенный выход нейтронов в этих образцах частично связан с наличием в них фтора.

Например, для объяснения измеренного выхода нейтронов для торита, кроме имеющихся в его составе элементов кремния и кислорода, достаточно содержания  $F = 0,8\%$ . Для урановых минералов (смолка, уранинит, кюрит) из ( $\alpha, n$ )-процессов наибольшую роль играет ( $\alpha, n$ )-реакция на кислороде, на долю которой приходится в среднем около 16% от величины измеренного выхода. Для монацита эта реакция играет еще большую роль. При сравнении ожидаемого и измеренного выходов для минералов необходимо иметь в виду, что возможная примесь легких элементов (Be, B, Li, N и др.), содержание которых, как уже указывалось, не превышает 0,005%, не учитывалась. Измеренный выход для минералов, содержащих заметные количества редкоземельных элементов (обручевит, хлопнит), несколько меньше величины ожидаемого выхода. Этот факт в данном случае, по-видимому, связан с трудностью введения точной поправки на самопоглощение нейтронов в образцах этих минералов.

Важно отметить, что в граните как источнике нейтронов, а также в сланце и среднем составе земной коры наиболее существенную роль играют ( $\alpha, n$ )-реакции на ядрах атомов алюминия, кремния, кислорода. На долю этих элементов приходится около 70% нейтронного выхода, причем около 33% приходится только на алюминий. Вклад нейтронов от натрия составляет около 8%. Примерно столько же приходится на долю магния.

### 3. Нейтроны, обусловленные действием космического излучения

Нейтронное излучение, связанное с действием космического излучения, у поверхности и в верхних слоях земли складывается в основном из двух компонент.

1. Вторичных нейтронов атмосферы, т. е. нейтронов, образованных ядерно-активной компонентной при взаимодействии с ядрами атомов воздуха.

2. Нейтронов, произведенных космическим излучением в верхних слоях подстилающих горных пород.

Поток медленных нейтронов у поверхности земли на уровне моря для широты  $60^\circ$  при 760 мм рт. ст. равен  $320$  нейтр/сутки·см<sup>2</sup> [9]. Отметим, что этот результат обусловлен двумя указанными выше компонентами. Длина среднего свободного пробега нейтронов атмосферы в воздухе около 180 м, а в почве (средний состав земной коры) около 0,5 м. Иначе говоря, при прохождении этих слоев интенсивность нейтронов атмосферы падает примерно в 2,7 раза.

Полное число нейтронов, образованных в столбе земной атмосферы сечением 1 см<sup>2</sup>, по данным разных методов, колеблется от 1,1 до 4,2 нейтр/сек. В качестве средней величины в целом для земли (с учетом широтного эффекта) это число для нейтронов с энергиями от тепловых вплоть до 14 мэв оценено равным 2,4 нейтр/сек на см<sup>2</sup> земной поверхности [31]. Сравним этот результат с полным числом нейтронов, образованных в столбе ( $h = 15$  км) земной коры сечением 1 см<sup>2</sup>. Если принять, что среднее содержание урана и тория в земной коре равно  $U = 1,3 \cdot 10^{-4}\%$ ,  $Th = 5 \cdot 10^{-4}\%$  [28], а средний состав земной коры взять по данным [2], то полное число нейтронов, образованных самопроизвольным делением урана и ( $\alpha, n$ )-процессами, в столбе земной коры сечением 1 см<sup>2</sup>, согласно результатам настоящей работы составляет, 0,63 нейтр/сек. Если же среднее содержание урана и тория в земной коре принять  $U = 3 \cdot 10^{-4}\%$ ,  $Th = 11 \cdot 10^{-4}\%$  [2], то это число равно около 1,3 нейтр/сек·см<sup>2</sup> столба земной коры.

Далее, если принять, что масса земной коры равна  $23,7 \cdot 10^{24}$  г, то полное число нейтронов, испускаемых всей земной корой за счет самопроизвольного деления урана и ( $\alpha, n$ )-процессов составит  $n \cdot 10^{18}$  нейтр/сек., где  $n$  численно равно от 3 до 8.

Вторая компонента изучена недостаточно полно. Непосредственных данных по образованию нейтронов в различных горных породах до настоящего времени не опубликовано. Однако интенсивность этой компоненты можно оценить по известным данным скорости образования нейтронов в таких материалах, как углерод, алюминий и свинец. Согласно работе [36] скорость образования нейтронов на уровне моря (нейтр/сек·г) для углерода равна  $3 \cdot 10^{-5}$ , для алюминия  $5,2 \cdot 10^{-5}$  и для свинца  $8,7 \cdot 10^{-5}$ . Известно также, что эта скорость пропорциональна  $\sim 2/3 A$ , где  $A$  — атомный вес материала. Так как средний атомный вес, например, для гранита и породы (среднего состава земной коры) приблизительно равен соответственно 22 и 24, то скорость образования нейтронов космическим излучением на уровне моря для этих пород составляет около  $4,7 \cdot 10^{-5}$  нейтр/сек·г. Эта скорость больше примерно в 46 и 140 раз, чем скорость образования нейтронов, обусловленная самопроизвольным делением  $U^{238}$  и ( $\alpha, n$ )-процессами, в граните ( $1,03 \cdot 10^{-6}$  нейтр/сек·г) и породе среднего состава земной коры ( $0,34 \cdot 10^{-6}$  нейтр/сек·г). Длина среднего пробега основной компоненты излучения, ответственного за производство ядерных взаимодействий с испусканием нейтронов для алюминия, равна около 200 г/см<sup>2</sup> или около 0,7 м породы.

Значительно глубже проникает «жесткая» в основном  $\mu$ -мезонная компонента космического излучения, на долю которой приходится порядка 5% от числа нейтронов, производимых на уровне моря. Для средней длины пробега этой компоненты в работе [24] приводится значение  $\lambda = 4000$  г/см<sup>2</sup> или около 15 м породы. Однако Бинджели [26], изучая с помощью ядерных эмульсий нейтронное излучение в воде (абсолютная высота над уровнем моря 360 м) на глубинах от 12 до 302 м, пришел к выводу, что

средняя длина свободного пробега «жесткой» компоненты, ответственной за образование нейтронов на этих глубинах, равна  $18500 \text{ г/см}^2$  или  $(185 \pm \pm 15) \text{ м}$  воды.

Измерение потока медленных нейтронов для гранита, сланца и мрамора производилось нами на глубине 80 м или около 200 м водного эквивалента. В связи с этим необходимо было оценить для наших условий скорость образования нейтронов в этих породах за счет «жесткой» компоненты космического излучения. Эта оценка была произведена нами путем сравнения скорости счета нейтронов, образуемых в свинце на поверхности выработки и на глубине 80 м. Из результатов этого контрольного опыта следовало, что интенсивность «жесткой» компоненты космического излучения на глубине 80 м или около 200 м водяного эквивалента уменьшается не менее, чем в 36 раз. Отсюда для длины среднего пробега «жесткой» компоненты космического излучения было получено значение  $\lambda \leq 5600 \text{ г/см}^2$  или 21 м породы. Это означает, что вклад нейтронов, обусловленных действием «жесткой» компоненты космического излучения в измеренном нами потоке медленных нейтронов для гранита, сланца и мрамора не превышает 1—2%.

### ПРОДУКТЫ ПРЕВРАЩЕНИЙ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ ( $\alpha, n$ )-РЕАКЦИЯМИ

Вопрос об избыточном накоплении изотопа  $\text{Ne}^3$  в литневых, бериллиевых минералах и природных газах скважин рассмотрен Моррисоном, Пайном [33]. Происхождение  $\text{Ne}^3$  количественно объясняется [33] взаимодействием естественного нейтронного излучения с ядрами лития по реакции  $\text{Li}^6(n, \alpha) \text{H}^3 \rightarrow \text{He}^3$ .

Отметим, что результаты настоящей работы о полной нейтронной интенсивности гранита ( $1,03 \text{ нейтр/сек} \cdot \text{м}$ ) согласуются в пределах погрешностей измерений с данными [33].

Смещения в изотопной распространенности некоторых элементов ( $\text{Li}^7, \text{N}^{15}, \text{Ne}^{21}, \text{Ar}^{38}$ ) обстоятельно рассматриваются Буркхардтом [27]. Обогащение  $\text{Li}^7$  в урановых минералах рассматривается также Г. К. Орджоникидзе [16].

В разделе о ( $\alpha, n$ )-процессах было показано, что основной вклад в нейтронное излучение наиболее распространенных горных пород производят реакции альфа-нейтрон на элементах: Al, Si, O, Mg, Na. Количественная оценка продуктов превращений этих элементов до настоящего времени не производилась, а имеющиеся данные по реакции  $\text{O}^{18}(\alpha, n)\text{Ne}^{21}$  носят противоречивый характер. В таблице 6 приведены ход реакций, конечные продукты и энергии реакций на этих элементах.

Везериллом [37] были сделаны масс-спектрометрические определения изотопного состава неона, извлеченного из урановой смолки (Конго), эвксенита (Мадагаскар) и монацита (Бразилия). В этих минералах были найдены большие избытки  $\text{Ne}^{21}$  и  $\text{Ne}^{22}$ . Для эвксенита (содержание U = 6%, Th = 3,5%, возраст  $600 \cdot 10^6$  лет по свинцовому методу и  $60 \cdot 10^6$  лет по гелиевому) отношение  $\text{Ne}^{21}/\text{Ne}^{20}$  было определено равным  $1,05 \pm \pm 0,09$ , отношение  $\text{Ne}^{22}/\text{Ne}^{20} = 4,72 \pm 0,32$ , отношение изотопов  $\text{Ne}^{21}/\text{Ne}^{20}$  и  $\text{Ne}^{22}/\text{Ne}^{20}$  для атмосферного неона равно соответственно 0,00283 и 0,0970. Следовательно, отношение  $\text{Ne}^{21}/\text{Ne}^{20}$  и  $\text{Ne}^{22}/\text{Ne}^{20}$  в эвксените соответственно в 370 и 50 раз больше, чем для нормального изотопного отношения неона в атмосфере. Избыток  $\text{Ne}^{21}$  был определен Везериллом равным  $8 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3 \text{ Ne}^{21}$  на грамм эвксенита или  $2,1 \cdot 10^{11}$  атомов  $\text{Ne}^{21}$  на грамм. Можно также показать, что избыток  $\text{Ne}^{22}$  составляет примерно  $9,2 \cdot 10^{11}$  атомов  $\text{Ne}^{22}$  на грамм.

Везерилл предполагал, что наиболее вероятной реакцией образования избыточного  $\text{Ne}^{21}$  и  $\text{Ne}^{22}$  является ( $\alpha, n$ )-реакция на кислороде и фторе.

Таблица 6

Ход реакций, конечные продукты и энергии природных ( $\alpha$ ,  $n$ )-реакций

Изотоп	Распространение, %	Реакция	Энергия реакции, мэв	Порог реакции, мэв
O <sup>16</sup>	99,759	O <sup>16</sup> ( $\alpha$ , $n$ ) Ne <sup>19</sup> $\xrightarrow[17,7 \text{ сек}]{\beta^+}$ F <sup>19</sup>	-12,2	15,2
O <sup>17</sup>	0,037	O <sup>17</sup> ( $\alpha$ , $n$ ) Ne <sup>20</sup>	0,59	Экзотерм.
O <sup>18</sup>	0,204	O <sup>18</sup> ( $\alpha$ , $n$ ) Ne <sup>21</sup>	-0,51	0,63
F <sup>19</sup>	100	F <sup>19</sup> ( $\alpha$ , $n$ ) Na <sup>22</sup> $\xrightarrow[2,6 \text{ года}]{\beta^+}$ Ne <sup>22</sup>	-1,93	2,33
Na <sup>23</sup>	100	Na <sup>23</sup> ( $\alpha$ , $n$ ) Al <sup>26</sup> $\xrightarrow[6,7 \text{ сек}]{\beta^+}$ Mg <sup>26</sup>	-2,97	3,48
Mg <sup>24</sup>	78,6	Mg <sup>24</sup> ( $\alpha$ , $n$ ) Si <sup>27</sup> $\xrightarrow[4,5 \text{ сек}]{\beta^+}$ Al <sup>27</sup>	-7,24	8,45
Mg <sup>25</sup>	10,11	Mg <sup>25</sup> ( $\alpha$ , $n$ ) Si <sup>28</sup>	2,67	Экзотерм.
Mg <sup>26</sup>	11,29	Mg <sup>26</sup> ( $\alpha$ , $n$ ) Si <sup>29</sup>	0,04	Экзотерм.
Al <sup>27</sup>	100	Al <sup>27</sup> ( $\alpha$ , $n$ ) P <sup>30</sup> $\xrightarrow[2,6 \text{ мин}]{\beta^+}$ Si <sup>30</sup>	-2,67	3,06
Si <sup>28</sup>	92,27	Si <sup>28</sup> ( $\alpha$ , $n$ ) S <sup>31</sup> $\xrightarrow[3 \text{ сек}]{\beta^+}$ P <sup>31</sup>	-7,72	8,82
Si <sup>29</sup>	4,68	Si <sup>29</sup> ( $\alpha$ , $n$ ) S <sup>32</sup>	-1,54	1,75
Si <sup>30</sup>	3,05	Si <sup>30</sup> ( $\alpha$ , $n$ ) S <sup>33</sup>	-3,49	3,95

\* Результаты количественной оценки продуктов превращений, обусловленных ( $\alpha$ ,  $n$ )-реакциями, сведены в таблице 7.

Таблица 7

Количественная оценка продуктов ( $\alpha$ ,  $n$ )-реакций

Образец	Число превращенных и образованных атомов, атом/год-г образца					
	O <sup>16</sup> → Ne <sup>21</sup>	F <sup>19</sup> → Ne <sup>22</sup>	Na <sup>23</sup> → Mg <sup>26</sup>	Al <sup>27</sup> → Si <sup>30</sup>	Mg <sup>25</sup> и Mg <sup>26</sup> → → Si <sup>29</sup> и Si <sup>30</sup>	Si <sup>29</sup> и Si <sup>30</sup> → → S <sup>32</sup> и S <sup>33</sup>
Смолка . . . . .	9,86 · 10 <sup>4</sup>	—	5,8 · 10 <sup>4</sup>	—	5,2 · 10 <sup>3</sup>	2 · 10 <sup>4</sup>
Уранинит . . . . .	8,8 · 10 <sup>4</sup>	—	—	—	9,1 · 10 <sup>3</sup>	—
Обручевит . . . . .	1,65 · 10 <sup>4</sup>	—	8,4 · 10 <sup>3</sup>	3,6 · 10 <sup>3</sup>	7,1 · 10 <sup>2</sup>	1,2 · 10 <sup>3</sup>
Хлопчинит . . . . .	1,4 · 10 <sup>4</sup>	—	9 · 10 <sup>3</sup>	1,6 · 10 <sup>3</sup>	7,2 · 10 <sup>2</sup>	2,6 · 10 <sup>2</sup>
Эвксенит . . . . .	2 · 10 <sup>4</sup>	1,42 · 10 <sup>4</sup>	1,8 · 10 <sup>3</sup>	3 · 10 <sup>3</sup>	2,3 · 10 <sup>3</sup>	8,2 · 10 <sup>2</sup>
Торит . . . . .	5,24 · 10 <sup>4</sup>	—	—	—	—	3,8 · 10 <sup>4</sup>
Монацит . . . . .	4,5 · 10 <sup>3</sup>	—	—	1,5 · 10 <sup>3</sup>	1,1 · 10 <sup>2</sup>	1,9 · 10 <sup>2</sup>
Гранит-рапакиви	5,5	—	2,7	9,1	0,4	6,3
Сланец . . . . .	1,9	—	0,2	4,2	0,6	1,5
Средний состав земной коры . . .	0,8	—	0,4	1,3	0,5	0,8

Сравним результаты, полученные Везериллом, с данными, которые получены в настоящей работе для эвксенита (Карелия, возраст  $1,95 \cdot 10^9$  лет; содержание урана 9,8%, тория — 0,54%, фтора — 0,37%, кислорода — 37,5%).

Из таблицы 5 следует, что максимальные выходы нейтронов для толстых мишеней кислорода и фтора  $Q_0$ , с учетом соотношения в эвксените  $\alpha$ -частиц уранового и ториевого семейств, соответственно равны

0,122 нейтр/10<sup>6</sup> а·час и 13,1 нейтр/10<sup>6</sup> а·час эвксенита. Так как в эвксените содержится кислорода лишь 37,5% и фтора 0,37%, то значения выходов  $Q_0$  для кислорода и фтора необходимо умножить соответственно на величины

$$\frac{N_0 \cdot S_0}{\sum_{i=1}^m N_i S_i} = 0,525 \text{ и } \frac{N_F S_F}{\sum_{i=1}^m N_i S_i} = 3,49 \cdot 10^{-3}.$$

Число  $\alpha$ -частиц в секунду, на грамм образца равно  $N_\alpha = 9,83 \cdot 10^3$ . Тогда с помощью соотношения:

$$B = Q_0(x) \cdot \frac{N_x \cdot S_x}{\sum_{i=1}^m N_i S_i} \cdot N_\alpha \cdot t$$

можно показать, что число образованных атомов  $B$  Ne<sup>21</sup> за время существования минерала  $t = 6,16 \cdot 10^{16}$  сек равно  $3,87 \cdot 10^{13}$  атомов Ne<sup>21</sup> на грамм образца или  $1,35 \cdot 10^{-9}$  грамм Ne<sup>21</sup> на грамм эвксенита.

Аналогично этому, число образованных атомов Ne<sup>22</sup> на грамм эвксенита за  $1,95 \cdot 10^9$  лет равно  $2,77 \cdot 10^{13}$  или  $1 \cdot 10^{-9}$  грамм Ne<sup>22</sup> на грамм образца.

Если учесть, что возраст эвксенита из Карелии ( $1,95 \cdot 10^9$  лет) в 32,5 раза больше возраста эвксенита с Мадагаскара ( $60 \cdot 10^6$  лет по гелиевому методу), то число атомов Ne<sup>21</sup> и Ne<sup>22</sup>, которое накопится в эвксените (Карелия) в течение  $60 \cdot 10^6$  лет, соответственно равно  $1,27 \cdot 10^{12}$  атомов Ne<sup>21</sup> на грамм эвксенита и  $8,6 \cdot 10^{11}$  атомов Ne<sup>22</sup> на грамм эвксенита.

Расчет для смолки (Иохимсталь), монацита (Карелия) показывает, что избыток Ne<sup>21</sup> в смолке (Конго) и монаците (Бразилия) также полностью объясняется реакцией ( $\alpha, n$ ) на кислороде.

Из результатов сравнения следует, что данные настоящей работы подтверждают предположение Везерилла и количественно объясняют механизм образования избыточного Ne<sup>21</sup>, Ne<sup>22</sup>, а следовательно, и связанный с этим сдвиг в изотопной распространенности неона.

Нами также произведена оценка в атмосферном неоне доли радиогенного Ne<sup>21</sup>, образованного в породе (средний состав земной коры) по реакции  $O^{18}(\alpha, n)Ne^{21}$ . При расчете были использованы следующие величины; масса земной коры  $2,37 \cdot 10^{25}$  г; содержание урана  $1,3 \cdot 10^{-6}$  г/г, тория  $5 \cdot 10^{-6}$  г/г; содержание Ne<sup>21</sup> в атмосфере  $5,1 \cdot 10^{36}$  атомов [28].

В результате расчета оказывается, что в год на 1 г породы образуется 0,8 атома Ne<sup>21</sup>, а за время  $4,55 \cdot 10^9$  лет (возраст земли) около  $8,6 \cdot 10^{34}$  атомов Ne<sup>21</sup>.

Если предположить, что потери неона составили ~80%, то в атмосферу перешло  $6,9 \cdot 10^{34}$  атомов Ne<sup>21</sup>. Это составляет около 1,4% от общего количества атмосферного Ne<sup>21</sup>. Полученный результат хорошо согласуется с данными Дэмпа и Калпа [28] и расходится с данными Кашкарова и Чердынцева [14].

#### Л и т е р а т у р а

1. Б а к М. А., Горшков Г. В., Матвиенко В. И., Петржак К. А., Романов Ю. Ф. Радионовые нейтронные источники.— Труды ИАН. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1959, 9.
2. В и н о г р а д о в А. П. Закономерности распределения химических элементов в земной коре.— Геохимия, 1956, № 1.
3. Г е р л и н г Э. К., Ш у к о л ю к о в Ю. А., Макарочкин Б. А. Определение периода полураспада спонтанного деления урана-238 по содержанию ксенона в урановых минералах.— Радиохимия, 1959, № 2.
4. Г о р ш к о в Г. В., З я б к и н В. А., Цветков О. С. Выход нейтронов по реакции ( $\alpha, n$ ) из Be, B, C, O, F, Mg, Al, Si и гранита под действием  $\alpha$ -частиц полония.— Атомная энергия, 1962, 13, вып. 1.

5. Горшков Г. В., Зябкин В. А., Цветков О. С. Выход нейтронов из некоторых материалов под действием альфа-частиц радона и его продуктов распада.— Атомная энергия (в печати).
6. Горшков Г. В., Лятковская Н. М. О нейтронном излучении горных пород.— Докл. АН СССР, 1960, 133, № 1.
7. Горшков Г. В., Матвиенко В. И. Выход нейтронов из источников  $Rn + W$ ,  $Rn + C$ ,  $Rn + CaF_2$ ,  $Rn + Mg$ ,  $Rn + Al$ ,  $Rn + Si$ .— Докл. АН СССР, 1957, 116, № 2.
8. Горшков Г. В., Силантьев А. Н., Цветков О. С. Абсолютное изменение слабых нейтронных потоков.— Радиохимия, 1962, 4, вып. 2.
9. Горшков Г. В., Хормушко С. П., Цветков О. С. Сравнение нейтронного излучения атмосферы и земной коры.— Докл. АН СССР, 1960, 131, № 4.
10. Горшков Г. В., Цветков О. С. Выход нейтронов по реакции ( $\alpha, n$ ) на  $Be$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $O$ ,  $F$ ,  $Na$ ,  $Mg$ ,  $Al$  и  $Si$  под действием альфа-частиц тория, урана и их продуктов распада.— Атомная энергия (в печати).
11. Гребенский Б. С., Тимофеева Г. В., Хормушко С. П., Цветков О. С. О повышении эффективности сцинтилляционного детектора медленных нейтронов.— Изв. АН СССР, серия физич., 1961, 25, № 4.
12. Калита А. П. Особенности парагенезиса аксессуарных редкоземельных минералов в пегматитовой жиле Алакурти № 1.— Труды Ин-та минер., геохим. и кристаллохим. Изд-во АН СССР, 1959, вып. 2.
13. Калита А. П. Новые данные о некоторых минералах жилы Алакурти № 1.— Геохимия, 1959, № 2.
14. Кашкаров Л. Л., Чердынцев В. В. Нейтронное излучение минералов и происхождение неона-21 в земной атмосфере.— Геохимия, 1959, № 7.
15. Леонова В. А. К минералогии и кристаллохимии уранинитов Северной Карелии.— Записки Всес. минер. об-ва, серия 2, 1959, ч. 88, вып. 1.
16. Орджоникидзе Г. К. Относительная распространенность лития в урановых минералах и метеоритах.— Геохимия, 1960, № 1.
17. Перфилов Н. А. Периоды полураспада для спонтанного деления урана и тория.— ЖЭТФ, 1947, 17.
18. Петржак К. А. Спонтанное деление тяжелых ядер.— В сб.: «Физика деления атомных ядер», 1957, приложение № 1 к ж. «Атомная энергия».
19. Петржак К. А., Бак М. А. Пространственное распределение медленных нейтронов в воде.— Труды РИАН. Изд-во АН СССР, 1956, 7, № 1.
20. Петржак К. А., Флеров Г. Н. Спонтанное деление урана.— ЖЭТФ, 1940, 10.
21. Салтыкова В. С. Анализы минералов, содержащих редкие элементы, выполненные химической лабораторией за 1954—1957 гг.— Труды Ин-та минер., геохимии и кристаллохим., 1959, вып. 2.
22. Семенов Е. И., Баринский Р. Л. Особенности состава редких земель в минералах.— Геохимия, 1958, № 4.
23. Флеров Г. Н., Клочков Д. С., Скоткин В. С., Терентьев В. В. Спонтанное деление тория-232 и стабильность нуклонов.— Докл. АН СССР, 1958, 118, № 1.
24. Чердынцев В. В., Шмонин Л. И., Остапенко В. Ф., Халдеев О. Д., Кашкаров Л. Л. Нейтронное излучение земли.— Геохимия, 1960, № 3.
25. Шмонин Л. И., Чердынцев В. В., Кашкаров Л. Л., Остапенко В. Ф. Исследование нейтронного потока земной коры.— Геохимия, 1959, № 2.
26. Binggeli M. Mesures de l'intensité des neutrons de la radiation cosmique dans l'eau, à grandes profondeurs.— Helv. Phys. Acta, 1955, 28, № 1.
27. Burkhardt W. Kernprozesse in Uranezenen.— Ann. Phys., 1957, 20, № 1—6.
28. Damon P., Kulp J. Inert gases and the evolution of the atmosphere.— Geochim. et Cosmochim. Acta, 1958, 13, № 4.
29. Fast Neutron Physics. N. Y., 1960.
30. Handbuch der Mineralogie. Bd. IV, № 2. Dresden, 1929.
31. Ladenberg R. The absorption rate of cosmic-ray neutrons producing in the atmosphere.— J. Phys. Rev., 1952, 86.
32. Lerooy J. Nombres moyens de neutrons prompts émis dans la fission de  $U^{238}$ ,  $Pu^{239}$ ,  $Th^{232}$ .— J. Phys. et Radium, 1960, 21, N 8—9.
33. Morrison P., Pine J. Radiogenic origin of the helium isotopes in rock.— Ann. New York Acad. Sci., 1955, 62-A, № 3.
34. Segre E. Spontaneous fission.— Phys. Rev., 1952, 86.
35. Terrel J. Fission neutron spectra and nuclear temperatures.— Phys. Rev., 1959, 113.
36. Tobey A. R., Montgomery C. G. Neutron production by cosmic rays at sea level.— Phys. Rev., 1951, 81.
37. Wetherill G. W. Variations in the isotopic abundances of neon and argon extracted from radioactive minerals.— Phys. Rev., 1954, 96, № 3.

*Н. А. Еременко, Р. Г. Панкина*

## ИЗМЕНЕНИЕ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА СЕРЫ В НЕФТЯХ И ГАЗАХ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ВОЗРАСТА ВМЕЩАЮЩИХ ОТЛОЖЕНИЙ

«Если бы избирательное отношение организмов к различным изотопам других элементов подтвердилось, мы вошли бы в огромную новую область геологических и биологических явлений».

*В. И. Вернадский*

Являясь создателем геохимии, В. И. Вернадский разработал теоретические вопросы этой науки и с необычной прозорливостью указал на области, требующие самого пристального внимания ученых.

Так, еще в 1926 г., когда первые измерения атомных весов водорода показали, что в природе имеют место их колебания в различных веществах, В. И. Вернадский писал: «Несомненно, изменения атомных весов химических элементов, наблюдаемые в земной коре, в подавляющей части очень незначительны, однако, они есть, они реальны, но не изучены и нам известны в отдельных частных случаях, открытых попутно. Эта область природных явлений заслуживает сейчас самого глубокого изучения, т. к. подводит нас к большим и важным процессам, происходящим в земной коре» [1].

Изотопный состав элементов, входящих в состав нефтей и природных газов, в основном начал изучаться лишь в послевоенные годы. Первые исследования в этом направлении по углероду и водороду были проделаны в Советском Союзе А. В. Трофимовым [11] и Н. С. Филипповой [12]. В последующие годы значительные исследования по изотопам углерода, серы и водорода были проведены в США и СССР [5, 9, 10, 15, 16, 17, 18, 19]. В настоящее время изучение стабильных изотопов биогенных элементов, входящих в состав нефти и газа, находится лишь в стадии накопления фактического материала.

Американскими исследователями Харрисоном и Тодом [14] было проведено изучение изотопного состава серы в жильных битумах, в битумах, экстрагированных из пород, и во вмещающих породах. Ими было установлено, что соотношения изотопов серы в этих веществах почти тождественны, а изменение по разрезу имеет одинаковую направленность.

Тодом, Монстером, Данфордом [17] установлено, что состав серы в нефтях США и Канады закономерно обогащается легким изотопом вверх по стратиграфическому разрезу. Исследования по площади протяжением в несколько сот километров показали выдержанность изотопного состава серы в одновозрастных горизонтах, при этом колебания составляли не более 10—15% при общих изменениях, превышающих 40%.

В последние годы во ВНИГНИ были изучены изотопные соотношения серы в нефтях и газах месторождений.

Методика химической подготовки образцов нефти и газа разрабатывалась и проводилась под руководством М. Н. Чурмантеевой и изло-

жена в самостоятельной работе, которая вскоре будет опубликована.

Для анализа на масс-спектрометре сера сернистых соединений переводилась в  $\text{SO}_2$ .

Масс-спектрометрические определения производились Р. М. Кондратьевым компенсационным методом на масс-спектрометре МС-2М. Отклонение изотопного состава образца от стандарта выражалось величиной  $a$  в промилле.

$$a = \frac{S^{32}/S_{\text{ст}}^{34} - S^{32}/S_{\text{обр}}^{34}}{S^{32}/S_{\text{ст}}^{34}} \cdot 1000$$

Точность измерений составляет  $\pm 0,3\%$ .

Образец, в котором отношение  $S^{32}/S^{34}$  меньше, чем у стандарта, обозначается со знаком (+), в котором больше — со знаком (—).

В качестве стандарта для сопоставления принята сера Сихотэ-Алиньского метеорита, отношение  $S^{32}/S^{34}$  в котором равно 22,20. Применяемый стандарт сравнивался масс-спектрометрически со стандартом, применяемым группой А. П. Виноградова.

Один из первых вопросов, который возникает при изучении изотопного состава серы нефтей, является зависимость соотношения  $S^{32}/S^{34}$  в нефти от содержания в ней серы. Как видно из табл. 1, где приведены соответствующие данные, изотопный состав серы не зависит от величины ее содержания в нефти.

Исследованные образцы серы нефти, газа и сульфатов вод приведены в табл. 2 и на рис. 1. Изменения изотопного состава серы нефтей и газов по стратиграфическому разрезу (по средним данным) представлены на рис. 2.

Как видно из этих данных по разрезу, начиная с девона и кончая неогеном, имеет место закономерное изменение изотопного состава серы нефтей. Некоторые отклонения от закономерности, которые имеют место в отдельных случаях (например, нефти из меловых отложений), объясняются ограниченным количеством анализов по этим отложениям. Так, в упомянутом случае имелось всего два образца нефти, взятых из территориально отдаленных друг от друга районов (Венгрия, Средняя Азия).

Возрастание роли тяжелого изотопа в составе серы нефтей с увеличением возраста вмещающих отложений происходит на фоне изменения химического состава и свойств нефтей. Обе закономерности имеют лишь самый общий характер с многочисленными отклонениями и отступлениями, вызванными наложением на общую закономерность различных частных причин.

Если изменение состава и свойств нефтей по разрезу находит свое объяснение в их «метаморфизме» по схеме, детально рассмотренной А. Ф. Добрянским [7], то по отношению к изотопному составу серы подобные объяснения не применимы. Казалось бы возможным допустить, что обогащение нефти все более легкими изотопами серы происходит в процессе ее миграции снизу вверх за счет вторичных процессов осернения. В пользу этого предположения говорит установленное Годом с сотрудниками [18] облегчение изотопного состава серы сульфидов вверх по разрезу осадочной толщи.

При движении в верх по разрезу нефть должна была бы проходить сперва толщи, содержащие относительно тяжелые сульфиды и, следовательно, в первую очередь обогащаться именно утяжеленной серой; для того чтобы сера нефти обогащалась легким изотопом, необходимо было бы прогрессивное увеличение содержания серы в нефтях вверх по разрезу.

Препятствием для подобного предположения является и изотопный состав серы сульфидов, которые в верхних частях разреза содержат серу все же с более тяжелым изотопным составом в сравнении с нефтями и, та-



ким образом, не могут являться для них источником облегченной серы. Кроме того, в этом случае наблюдалась бы непосредственная связь между изотопным составом и количеством серы в нефтях.

Остается допустить, что причиной изменения изотопного состава серы нефтей по разрезу является источник серы — сульфаты бассейнов седиментации. Изменение изотопного состава серы водных бассейнов,

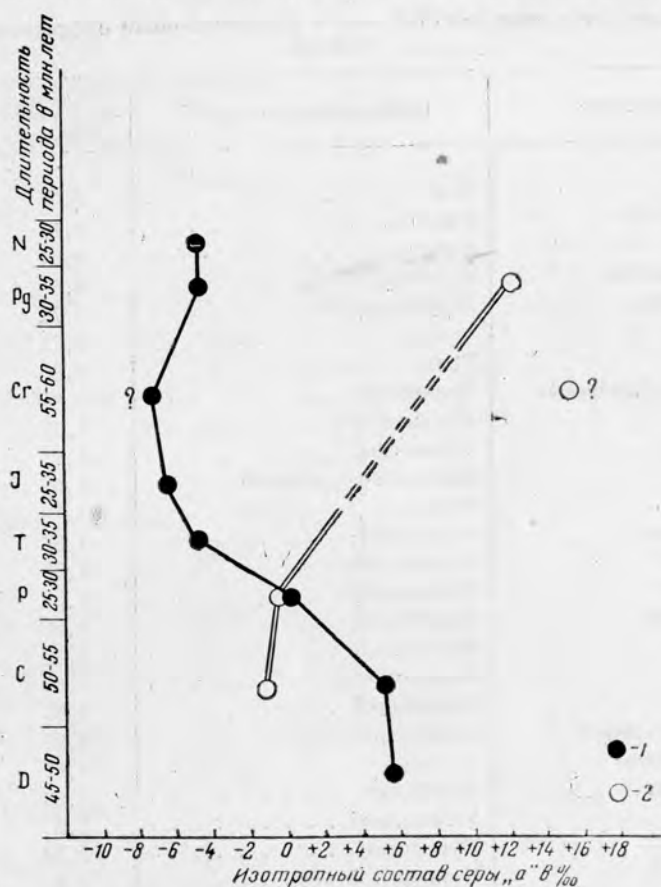


Рис. 2. Изменение изотопного состава серы нефтей и газов по стратиграфическому разрезу. Изотопный состав серы:

1 — нефти; 2 — газа

как это предположил Год, возможно в процессе эволюции морских бассейнов земной поверхности за счет биологических и, в частности, микробиологических процессов. Фракционирование изотопов серы микробиологическим путем является доказанным фактом.

Считая последнее допущение наиболее вероятным, следует ожидать существенную выдержанность изотопного состава серы нефтей на больших площадях, во всяком случае, в пределах геохимически однородных частей седиментационных бассейнов, с которыми связаны процессы нефтеобразования.

Другим возможным источником серы в нефтях могут являться сульфаты пластовых вод. В этом случае сера нефтей должна носить явно вторичный характер. С одной стороны, это положение, как уже отмечалось, не согласуется с содержанием серы в нефтях, с другой — трудно объяснить колебания изотопных соотношений серы в нефтях и пластовых

водах. В пластовых водах, по еще пока ограниченному количеству анализов, колебание изотопных соотношений достигает  $14,9^0/00$  (от  $+12,9$  до  $+27,8^0/00$ ), в то время как, например, в пределах угленосного горизонта максимальный размер колебаний для нефтей составляет всего  $4,2^0/00$ .

Таблица 1

Сопоставление изотопного состава серы с количественным содержанием серы в нефтях

Месторождение	Продуктивный горизонт	Содержание серы в нефтях, %	Изотопный состав серы — а, %
Газли	Мел . . . . .	0,07	+2,2
Палванташ	Палеоген . . . . .	0,14	-4,2
То же	То же . . . . .	0,24	-4,1
Песчано-Уметское	Угленосный . . . . .	0,4	+3,8
Зольный овраг	Пашийский . . . . .	0,72	+6,4
Мухановское	» . . . . .	0,72	+7,6
Хахот *	Триас . . . . .	0,80	-5,1
Михайловско-Коханское	Пашийский . . . . .	0,83	+10,25
То же	Малиновский . . . . .	1,07	+6,2
Покровское	Угленосный . . . . .	1,07	+3,1
То же	Данково-лебединский . . . . .	1,08	+8,5
Акджар	Юра . . . . .	1,19	-7,2
Зольный овраг	Угленосный . . . . .	1,38	+5,5
Леонидовское	Пашийский . . . . .	1,55	+2,2
Красный яр	Угленосный . . . . .	1,59	+3,8
Ромашкинское	Пашийский . . . . .	1,60	+2,4
Мухановское	Угленосный . . . . .	1,69	+5,6
То же	Малиновский . . . . .	1,69	+4,8
Шкаповское	Пашийский . . . . .	1,81	0
Восточно-Черновское	Кунгурский ярус . . . . .	1,82	-2,9
Ново-Ключевское	» . . . . .	1,87	-1,9
Зольный овраг	Верейский . . . . .	2,03	+2,3
Тарханское	Угленосный . . . . .	2,2	+5,8
Мухановское	Кунгурский . . . . .	2,38	-2,3
Коханское	Кунгурский ярус . . . . .	2,5	-2,0
Карлово-Сытовское	Угленосный . . . . .	2,6	+4,7
Радаевское	Пашийский . . . . .	2,8	+3,8
Бальмазуйварош *	Миоцен . . . . .	2,88	-7,2
Арланское	Угленосный . . . . .	3,07	+7,0
Надьлендел *	Меловой . . . . .	3,16	-17,5
Радаевское	Пашинский . . . . .	3,2	+3,7

\* Нефти ВНР.

Авторы отнюдь не отрицают возможности вторичного осернения нефтей, но в рассматриваемых случаях им констатировать этого явления не удалось.

Что касается природных газов, то дело здесь обстоит иначе, чем у нефтей. Как видно из табл. 2 и на рис. 1, 2, сера газов имеет значительные колебания величин *a* (от  $+16,0$  до  $-16,0\%$ ) — более значительные, чем для нефтей. Характер изменения изотопного состава серы газов по разрезу имеет по сравнению с нефтями обратную направленность.

Газы более молодых отложений (третичных) содержат больше тяжелых изотопов серы, чем нефти, в то время как у более древних газов (ка-

Таблица 2

## Изотопный состав серы в нефтях и газах некоторых районов Советского Союза и Венгрии

Месторождение	Продуктивный горизонт	Изотопный состав серы, «а», %				
		в нефтях	в газах	в газах, растворенных в воде	сульфатов пластовых вод	сульфатов пород *
Анастасиевско-Троицкое	Мэотис	-2,2				
Балмазуйворош . . . . .	Миоцен	-7,2				
Среднее по неогену		-4,7				
Палванташ . . . . .	Палеоген	-4,1	+10,7	+12,1		
» . . . . .	»	-4,2		—	+25,9	
» . . . . .	»	-4,2		+10,4	+22,2	
Чангырташ . . . . .	»	-4,0	+15,7	+16,4	+30,7	
Среднее по палеогену		-4,1	+12,6	+13,1	+26,2	+18,5
Газли . . . . .	Мел	+3,0	+14,6		+15,06	
Надьлендел . . . . .	»	-17,5				
Среднее по мелу		-7,2	+14,6		+15,06	+17,0
Кохановское . . . . .	Юра	-7,5				
Акджар . . . . .	»	-5,9				
Шурчи . . . . .	»	-7,5				
Среднее по юре		-6,7		—	—	+16,0
Хахот . . . . .	Триас	-5,1				
Бельское . . . . .	»	—	+23,0			
Коханское . . . . .	Пермь	-2,0				
Мухановское . . . . .	»	-2,0	-1,8			
Восточно-Черновское	»	-2,9				
Ново-Ключевское . . . . .	»	-1,9				
Яблонеvское . . . . .	»	—	-5,4			
» . . . . .	»		-2,0			
Городецкое . . . . .	»	—	-4,0			
Калиновско-Новостепановское . . . . .	»	—		-1,9		
Журавлевское . . . . .	»	+3,5				
Дерюжевское . . . . .	»	—	+9,0			
Султанагуловское . . . . .	»	—	-2,0			
Бугурусланское . . . . .	»	—	+3,0	+10,2		
Красноярское . . . . .	»	+3,8	-1,0			
Качановское . . . . .	»	+2,0				
Среднее по перми		+0,2	-6,1	-7,4	+8,0	+11,9
Сызранское . . . . .	Угленосный	—	+5,6	+8,8		
Карлово-Сытовское . . . . .	»	+4,7	+5,6			
Яблоневый овраг . . . . .	»	—	+2,0		+27,8	
Стрельный овраг . . . . .	»	—	+4,2			
Зольный овраг . . . . .	»	+5,5	+5,6		+12,9	
Красный яр . . . . .	»	+3,8	-6,0			
Белозерское . . . . .	»	—	-1,5	0	+20,0	
Мухановское . . . . .	»	+5,6	-1,9			
Коханское . . . . .	Малиновский	+6,2				
Радаевское . . . . .	Угленосный	+3,1	-5,6			
Калиновское . . . . .	Турнейский	—	-9,0			
Тарханское . . . . .	»	+5,8				
Покровское . . . . .	»	+3,1		+8,9	+23,1	

\* По данным Олта [14]

Таблица 2 (продолжение)

Месторождение	Продуктивный горизонт	Изотопный состав серы, «а», %				
		в неф- тах	в газах	в газах, растворен- ных в воде	сульфатов пластовых вод	сульфатов пород *
Кулешовское . . . . .	Башкирский	—	—3,2			
Песчаноуметское . . . . .	Угленосный	+3,8				
Арланское . . . . .	»	+7,0				
Якушкинское . . . . .	Башкирский	—	—10,0			
Среднее по карбону		+5,0	—2,2	+5,2	+20,0	+17,9
Зольный овраг . . . . .	Пашийский	+6,4	—			
Мухановское . . . . .	»	+7,6	—			
Коханское . . . . .	»	+10,2	—			
Покровское . . . . .	Данково-лебе- дянский	+8,5	—			
Радиевское . . . . .	Пашийский	+3,8	—			
Кислинское . . . . .	»	—	—	—	+6,8	
Ромашкинское . . . . .	»	+2,4	—			
Шкаповское . . . . .	»	0				
» . . . . .	Живетский	—0,7	—			
Кушкульское . . . . .	+ Кыновский + пашийский	+5,8	—			
Леонидовское . . . . .	Пашийский	+2,7				
Среднее по девону		+5,8	—	—	+15,4	+30,2

менноугольных) изотопный состав одинаковый с нефтями или значительно обеднен тяжелым изотопом.

Таким образом, на основании большого фактического материала видно, что в большинстве случаев изотопный состав серы газов не одинаков с изотопным составом нефти. В этом отношении имеет место существенное отличие от данных, полученных американскими исследователями по палеозойским нефтям и газам. По-видимому, источником серы в газах надо считать серу сульфатов пластовых вод.

Значительные колебания в изотопном составе серы газов могут объясняться не столько разницей в изотопном составе серы исходных сульфатов пластовых вод (это положение надлежит еще проверить), сколько в характере самого процесса образования сероводорода. Возможность получения при микробиологическом восстановлении сульфатов, сероводорода со значительными колебаниями  $S^{32}/S^{34}$  показана экспериментально Н. А. Еременко и В. Л. Мехтевой [9].

Эксперименты упомянутых авторов показали, что при достаточно активно протекающих процессах бактериального образования  $H_2S$  возможно достигнуть значительного его обогащения изотопом  $S^{34}$ . В исследованных районах установлена активная деятельность бактерий в более молодых по геологическому возрасту пластах, в то время как в более древних пластах бактериальная деятельность либо не устанавливается совсем (девон), либо она значительно слабее выражена (карбон). Следовательно, закономерное изменение изотопного состава серы в газах может быть объяснено биогенной природой этого процесса. Если принять высказанное выше объяснение по закономерным изменениям изотопного состава серы нефтей и газов, то неизбежным является вывод о независимости этих процессов друг от друга.

Полученные результаты являются подтверждением взглядов В. И. Вернадского на происхождение серы в нефтях и на роль живых организмов на процессы фракционирования изотопов.

В. И. Вернадский считал, что сера в нефтях первична и для объяснения ее происхождения в них не стоит привлекать вторичные процессы поглощения серы  $H_2S$ .

Что касается фракционирования изотопов, то живым организмам в этом процессе В. И. Вернадский отводит ведущую роль. «Живые организмы, возможно, не только создают особые, нигде в других условиях не образующиеся на земле молекулы — соединения элементов — чрезвычайно сложного и своеобразного строения и не только избирают из окружающей среды определенные — качественно и количественно-химические элементы, но могут обладать способностью разделять изотопические смеси, из которых состоят химические элементы, меняют атомный вес (меняют отношение между изотопами, составляющими химический элемент) и избирают из окружающей среды отдельные изотопы» [3].

Уже первые исследования по изотопному составу биогенных элементов, входящих в состав нефти и газа, показывают возможность их использования для решения некоторых теоретических вопросов. Нет сомнения в том, что более детальные и обширные работы в области познания атомов биогенных элементов, как это и предсказывал В. И. Вернадский, смогут оказать в будущем существенную помощь развитию науки вообще и геологии нефти в частности.

*Всесоюзный научно-исследовательский  
нефтяной институт*

#### Л и т е р а т у р а

1. Вернадский В. И. Изотопы и живое вещество.— Докл. АН СССР, 1926.
2. Вернадский В. И. Очерки геохимии. Горгеонефтеиздат, 1934.
3. Вернадский В. И. Биогеохимические очерки. Изд-во АН СССР, 1940.
4. Виноградов А. П., Чупахин М. С., Гриненко В. А. Изотопные соотношения  $S^{32}/S^{34}$  в сульфидах.— Геохимия, 1956, № 4.
5. Гринберг И. В. Исследование химической природы и генетические соотношения органического вещества карпатских сланцев и нефтей. Изд-во АН УССР, 1957.
6. Добрянский А. Ф. Геохимия нефти. Гостоптехиздат, 1948.
7. Добрянский А. Ф. Химия нефти. Гостоптехиздат, 1961.
8. Еременко Н. А. Изменение изотопного состава серы нефтей СССР по стратиграфическому разрезу.— Геол. нефти и газа, 1960, № 11.
9. Еременко Н. А., Мехтиева В. Л. Роль микроорганизмов в процессе фракционирования стабильных изотопов серы.— Геохимия, 1961, № 2.
10. Мжачик К. И., Аширов К. Б. R геохимии дейтерия в нефтях и битумах нефтяного ряда.— Сов. геология, 1961, № 6.
11. Трофимов А. В. Изотопный состав углерода магматических пород.— Докл. АН СССР, 1952, 85.
12. Филиппова М. С. Изотопы водорода в нефти.— Докл. АН СССР, 1935, 3(8), № 1.
13. Ault W. U., Kulp G. G. Isotopic geochemistry of sulphur.— Geochim. et Cosmochim. Acta, 1959, 16, N 4.
14. Harrison A. G., Thode H. G. Sulfur isotope abundances in hydrocarbons and source rocks of Uinta Basin Utah.— Amer. Bull. Assoc. Petr. Geol. 1958, 42, N 11.
15. Silverman S. R., Epstein S. Carbon isotopic composition of petroleum and other sedimentary organic materials.— Bull. Amer. Assoc. Petr. Geol., 1958, 42, N 5.
16. Thode H. G., Macnamara J., Collins C. B. Natural variations in the isotopic content of sulfur and their significance.— Can. J. Research, 1949, 27, № 41.
17. Thode H. G., Monster J., Dunford H. B. Sulfur isotope in petroleum and associated material. Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., 1958, 42, N 11.
18. Thode H. G., Monster J., Dunford H. B. Sulfur isotope in Geochemistry.— Geochim. et Cosmochim. Acta, 1961, 25, № 3.
19. Thode H. G., Wanless R. K., Wallouch R. The origin of native sulphur deposits from isotopes fractionation studies.— Geochim. et. Cosmochim. Acta., 1954, 5.

## СО Д Е Р Ж А Н И Е

Предисловие . . . . .	5
<i>А. П. Виноградов.</i> Научное наследство В. И. Вернадского . . . . .	7
<i>Н. В. Белов.</i> Основной магматический процесс в свете кристаллохимии . . . . .	13
<i>А. А. Кадик.</i> Оценка возможной роли гравитации при дифференциации магм в гомогенном состоянии . . . . .	20
<i>Е. А. Любимова.</i> Источники внутрипланетного тепла . . . . .	30
<i>В. И. Лебедев.</i> О роли высоких давлений при метаморфизме . . . . .	39
<i>И. А. Петерсилье.</i> Органическое вещество в изверженных и метаморфических горных породах Кольского полуострова . . . . .	48
<i>Д. С. Коржинский.</i> Теория экстремальных состояний и их значение для минеральных систем . . . . .	63
<i>А. А. Полканов, В. А. Маслеников, Г. О. Глебова-Кульбах, К. А. Шуркин.</i> Ведущая физико-химическая направленность процесса образования гранитов . . . . .	86
<i>В. И. Герасимовский.</i> Геохимические особенности агапитовых нефелиновых снейитов . . . . .	102
<i>А. С. Павленко.</i> Поведение породообразующих и некоторых редких элементов в процессах формирования щелочных пород . . . . .	116
<i>И. Д. Рябчиков.</i> Поведение элементов-примесей в процессе разделения фаз . . . . .	130
<i>Л. Н. Когарко, В. П. Волков.</i> Физико-химическая эволюция щелочной магмы дифференцированного комплекса Ловозерского массива в связи с его ритмической расслоенностью . . . . .	140
<i>А. И. Тугаринов.</i> О причинах формирования рудных провинций . . . . .	153
<i>А. А. Беус.</i> Геохимический анализ явлений высокотемпературного послемагматического метасоматоза и рудообразования в гранитоидах . . . . .	178
<i>А. А. Попов.</i> О кислотности — щелочности гидротермальных растворов . . . . .	195
<i>А. Б. Ронов, М. С. Михайловская, И. И. Сокодова.</i> Эволюция химического и минералогического состава песчаных пород . . . . .	201
<i>М. Г. Валяшко.</i> Генезис рассолов осадочной оболочки . . . . .	253
<i>О. А. Алекин, Л. В. Бражникова.</i> Вынос реками растворенных веществ с материков и связь этого процесса с механической эрозией земной поверхности . . . . .	278
<i>И. И. Гинзбург, Р. С. Яшина, И. А. Матвеева, В. В. Беляцкий, Т. С. Нумделовская.</i> Разложение некоторых минералов органическими кислотами . . . . .	290
<i>В. В. Щербина, К. И. Якубович.</i> Границы изоморфной смесимости в зависимости от генетических условий . . . . .	306
<i>И. И. Абрамович, Е. Б. Высокоостровская.</i> Титан в магматических формациях Алтае-Саянской складчатой области . . . . .	312
<i>А. А. Мигдисов.</i> Геохимия титана в гумидном бассейне осадконакопления . . . . .	336
<i>Ю. А. Балашов.</i> Дифференциация редкоземельных элементов в магматическом процессе . . . . .	352
<i>Э. К. Герлинг, Ю. А. Шуколюков, Т. В. Кольцова, И. И. Матвеева, С. С. Яковлева.</i> Определение возраста Земли по древнейшим минералам и породам . . . . .	366
<i>И. Е. Старик, Ю. В. Кузнецов, Е. П. Петряев, В. К. Легин.</i> Некоторые вопросы геохимии радиоактивных изотопов . . . . .	374
<i>А. Я. Крылов, Ю. И. Силин.</i> Применение аргонового метода определения возраста в морской геологии и палеогеографии . . . . .	390
<i>В. И. Баранов, Л. А. Христианова.</i> Радиоактивность океанических отложений . . . . .	401
<i>Г. В. Горшков, О. С. Цветков.</i> Нейтронное излучение природных образований . . . . .	409
<i>Н. А. Еременко, Р. Г. Панкина.</i> Изменение изотопного состава серы в нефтях и газах в зависимости от возраста вмещающих отложений . . . . .	424

### Химия земной коры

Труды юбилейной сессии, посвященной столетию со дня рождения В. И. Вернадского,  
том 1

*Утверждено Институтом геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского*

Редактор Издательства *Тарасов Л. С.* Художник *Назров*

Технический редактор *И. Н. Дорохина*

РИСО ПВ-63. Сдано в набор 11/II 1963 г. Подписано в печать 2/III 1963 г. 27 печ. п. л.  
36,99 усл. печ. л. + 2 вкл. Уч.-изд. л. 35,8(35, 6+0,2 вкл.). Тираж 4000 экз. Т-03415. Изд. № 1759.  
Тип. зак. 1831

Цена 2 р. 71 к.

Издательство Академии наук СССР. Москва, Б-62, Подсосенский пер. д. 21.  
2-я типография Издательства АН СССР. Москва, Шубинский пер., 10

СПИСОК ОПЕЧАТОК И ИСПРАВЛЕНИЙ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
12	18—19 св.	А. П. Коржинский	А. П. Карпинский
21	19—20 св.	определенных знаний независимо от изменяющихся . . . .	знаний независимо изменяющихся
25	13 сн.	Al <sub>2</sub> O <sub>5</sub> '	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> '
	11 сн.	[12]	[2]
31	Табл. 1, графа 3	Предлагаемый	Предполагаемый
35	16 св.	107·10 <sup>37</sup>	107·10 <sup>36</sup>
65	формула	$\gamma^I = \begin{vmatrix} x_2^2, & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots \\ x_2^\phi, & \dots & \dots \end{vmatrix} \dots \dots \dots$	$\gamma^I = \begin{vmatrix} x_2^2, & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots \\ x_2^\phi, & \dots & \dots \end{vmatrix} \dots \dots \dots (6)$
	7 сн.	..... (6)	.....
68	18 сн.	$\phi - q = 3$	$\phi = q = 3$
103	6 сн.	Nb	Nb
109	25—26 св.	выше, чем в агпайтовых.	ниже, чем в агпайтовых,
		Так,	хотя
138	9 сн.	M <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>
176	35 св.	Автограф	Автореф.
	39 св.	Негли	Ниггли
	17 и 19 сн.	Страхов Н. И.	Страхов Н. М.
196	27 сн.	концентрации	концентрация
	24—25 сн.	(калиевой слюды) должна уменьшаться. При повышении кислотности концентрации K <sup>1+</sup> должна возрастать.	(калиевой слюды) должна возрастать.
197	21 св.	1,78·10 <sup>-8</sup>	1,78·10 <sup>-3</sup>
208	Табл. 1 (продолжение), 1 графа, 7 св.	«ортоварцитов»	«ортокварцитов»
218	6 св.	стации	стадии
284	5 св.	88 м/л	88 мг/л
307	15 св.	Ф. И. Абрамовым [1], А. К. Русановым	Ф. И. Абрамовым, и А. К. Русановым [1]
308	19 сн.	Калиса	Калисия
	16 сн.	Е. Д. Потниковой	Е. Д. Плотниковой
	4—5 сн.	Подчвумчорра	Поачвумчорра
309	29 св.	в образовании	по мере образования
356	1 сн. и 12 сн.	$\frac{\Sigma Cl}{\Sigma Y}$	$\frac{\Sigma Ce}{\Sigma Y}$
360	18 сн.	Р. Д. Гаврилыным	Р. Д. Гаврилиным
363	8 сн.	к ранней) или	к ранней)
370	12 св.	Моче-тундры	Монче-тундры
372	30 сн.	роды	породы
373	7 сн.	Киер	Kulp
375	8 св.	между	методу
378	8 св.	Th > Th	Th > TR
381	12 сн.	материалы	минералы
398	11 св.	Атрек	Атрек
417	31 св.	0,14 п/10 <sup>6</sup>	0,14 нейтр/10 <sup>6</sup>
420	9 сн.	Me <sup>21</sup> /Ne <sup>20</sup>	Ne <sup>21</sup> /Ne <sup>20</sup>